

München 1960

**Über Di-tert.-butyl-stickstoffverbindungen
und Versuche zu deren Oxydation zu
Di-tert.-butyl-nitronsäuren**

Helmuth Sitz



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0117

Über Di-tert.-butyl-stickstoffverbindungen und Versuche
zu deren Oxydation zu Di-tert-butyl-nitronsäuren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Helmuth Sitz

aus

Hamburg

1960

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Friedrich Klages
2. Prof. Dr. Rolf Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960



Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitätslaboratorium in München in der Zeit von Dezember 1957 bis Februar 1960 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Friedrich Klages,

möchte ich für die Anregungen zu dieser Arbeit und die mir stets gewährte Unterstützung herzlichst danken.

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen,

Herrn Professor Dr. G. M. Schwab und

Herrn Professor Dr. E. Wiberg danke ich für die Ausbildung, die mir durch ihr Wirken vermittelt werden konnte.

Den Farbwerken Hoechst A.G. sowie dem Fonds der chemischen Industrie bin ich durch die Gewährung von Stipendien, die die Ausführung der vorliegenden Arbeit wesentlich erleichterten, zu grossem Dank verpflichtet.

Einleitung

Theoretischer Teil

I. Allgemeine Überlegungen	3
II. Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylstickstoffverbindungen	5
1. Zur Einführung	5
2. Die Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid	7
a) Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus Grignardverbindungen und Nitrosylchlorid bzw. Salpetrigsäureestern	7
b) Die Nebenreaktionen	8
c) Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus t-Butyl-magnesiumchlorid und 2-Nitro-isobutan	9
3. Die Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylamin	10
a) Die Darstellung von Di-t-butylamin	10
b) Die Basizität und sterische Behinderung des Di-t-butylamins	11
c) Die Darstellung von Derivaten des Di-t-butylamins	15
d) Versuch einer Hydrazinsynthese mit Di-t-butylchloramin .	15
III. Versuche zur Darstellung von Dialkylnitronsäuren	16
1. Die Umsetzung von Di-t-butylhydroxylamin und seinen Derivaten mit organischen Persäuren	16
2. Zum Mechanismus der beobachteten Oxydationsreaktion . . .	18
3. Diskussion der Versuchsergebnisse	21

Experimenteller Teil

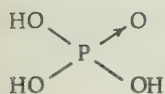
1. Zur Darstellung von Nitrosylchlorid	23
2. Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid	23
a) Aus t-Butyl-lithium und Nitrosylchlorid	23
b) Aus t-Butyl-magnesiumchlorid und Nitrosylchlorid	24
3. Weitere kristallisierte Derivate des Di-t-butylhydroxylamins . . .	26
a) Das Oxalat	26
b) Das O-Benzoylderivat	26
c) Die Acetylierung des Di-t-butylhydroxylamins	27
4. Die Identifizierung und weitere Untersuchung des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (Substanz A)	27

5. Reduktion des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (Substanz A)	29
6. Versuch zur quantitativen Isolierung des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (Substanz A)	29
7. Die Umsetzung von t-Butyl-magnesiumchlorid mit Äthylnitrit	30
8. Die Darstellung von 2-Nitro-isobutan	31
9. Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus t-Butyl-magnesiumchlorid und 2-Nitro-isobutan	32
10. Die Darstellung von Di-t-butylamin	32
11. Zur Darstellung von t-Butylchloramin	33
12. Die Umsetzung von t-Butylchloramin mit t-Butyllithium	33
13. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Di-t-butylamins	35
14. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Borfluorid-Ätherat	36
15. Versuch der Umsetzung von Di-t-butylamin mit Trimethylboran	37
16. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Methyljodid	37
17. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Phenylisocyanat	38
18. Die Darstellung von Derivaten des Di-t-butylamins	39
a) N-Nitroso-di-t-butylamin	39
b) Di-t-butylchloramin	39
19. Versuch zur Darstellung von Tetra-t-butylhydrazin	40
20. Die Darstellung von Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid	40
21. Die Darstellung von O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin	40
22. Die Darstellung von O, N-Dibenzoyl-N-t-butylhydroxylamin	41
23. Zur Darstellung und Gehaltsbestimmung von Perbenzoesäure	41
24. Die Oxydation des O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure	41
a) In Methylenchlorid als Lösungsmittel	41
b) In Äthylchlorid als Lösungsmittel	42
25. Die Oxydation des Di-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure	43
a) In Äthylchlorid als Lösungsmittel	43
b) In Methylenchlorid als Lösungsmittel	43
c) Im Einschlußrohr mit Äthylchlorid als Lösungsmittel	44
26. Versuch der Oxydation des O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure	44
27. Die Oxydation des Gemisches aus 50% O-Acetyl-N, N-di-t-butylhydroxylamin und 50% O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin mit Perbenzoesäure	45
28. Die Oxydation des Di-t-butylhydroxylamins mit Peressigsäure	46

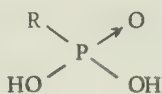
	Seite
29. Die Oxydation des O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamins mit Peressigsäure	46
30. Die Darstellung des O-Benzoyl-N, N-phthalylhydroxylamins . . .	46
31. Versuch der Oxydation des O-Benzoyl-N, N-phthalylhydroxyl- amins mit Perbenzoesäure	47
Literaturverzeichnis	49

Einleitung

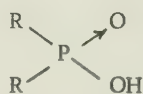
Bei den Phosphorsäuren ist es ohne Schwierigkeiten möglich, die drei Hydroxylgruppen nacheinander durch organische Reste zu ersetzen und die folgenden definierten Verbindungsklassen herzustellen:



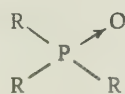
Phosphorsäure



Monoalkyl(aryl)-
phosphonsäure

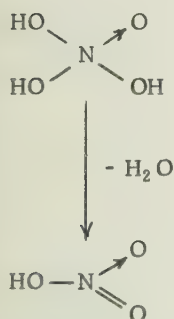


Dialkyl(aryl)-
phosphonsäure

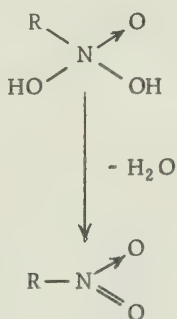


Trialkyl(aryl)-
phosphinoxid

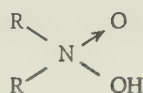
Von den entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs ist nur das Trialkyl(aryl)-aminoxid bekannt. Ferner erhält man wegen der Tendenz zur Ausbildung von N=O-Doppelbindungen statt der Orthosalpetersäure und der Monoalkyl(aryl)nitronsäure deren Wasserabspaltungsprodukte, die normale Salpetersäure und die Nitroverbindung, während die Dialkyl(aryl)nitronsäuren schliesslich überhaupt nicht bekannt sind:



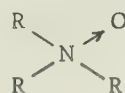
Salpetersäure



Alkyl(aryl)-
nitroverbindung

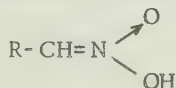


Dialkyl(aryl)-
nitronsäure



Trialkyl(aryl)-
aminoxid

Grundsätzlich sollten jedoch die Dialkyl(aryl)nitronsäuren existenzfähig sein, denn die Oktettschale des Stickstoffs ist in ihnen nicht überschritten. Ausserdem kennt man in den Acinitroverbindungen der nebenstehenden Struktur nitronsäureartige Verbindungen, in denen der Stickstoff ebenfalls neben



einem N-Oxydsauerstoffatom eine Hydroxylgruppe trägt und nur die beiden Alkylgruppen durch einen Alkylidenrest ersetzt sind.

Die oben formulierten Dialkyl(aryl)nitronsäuren lassen nun aber, wenn ihre Darstellung möglich sein sollte, sehr interessante Eigenschaften erwarten. Einerseits sollte trotz der formalen Ähnlichkeit der NOOH-Gruppe mit der Carboxylgruppe die Acidität nur gering sein, weil sie im Gegensatz zu der der Carboxylgruppe nicht durch einen Mesomerieeffekt erhöht werden kann. Andererseits ist anzunehmen, dass die Nitronsäuren bei der Häufung des Sauerstoffs am Stickstoff starke Oxydationsmittel darstellen, die die Oxydationswirkung der Nitro- und Acinitroverbindungen noch übersteigen, da die letzten beiden Verbindungen wieder mesomeriestabilisiert sind.

Es erschien daher wünschenswert, die Darstellung dieser interessanten Verbindungsklasse mit Hilfe moderner Arbeitsmethoden erneut in Angriff zu nehmen und ihre Existenz bzw. Nichtexistenz eindeutig nachzuweisen. Einige erste Versuche in dieser Richtung wurden bereits von F. KLAGES und MITARBEITERN^{1,2} unternommen, jedoch konnte in diesen Arbeiten die Bildung von Dialkylnitronsäuren nicht nachgewiesen werden. Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, mit den bereits gewonnenen Erkenntnissen der genannten Autoren weitere Möglichkeiten für die Darstellung dieser neuen Verbindungsklasse zu schaffen.

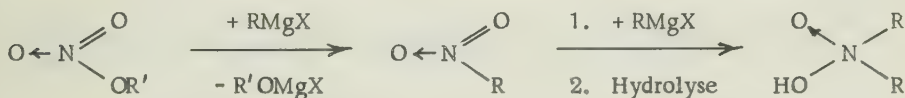
Theoretischer Teil

I. Allgemeine Überlegungen

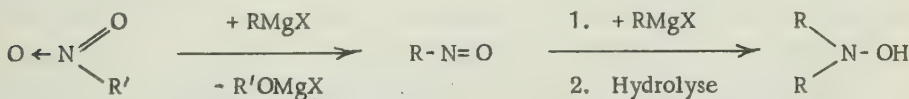
Für die Bildung von Dialkyl(aryl)nitronsäuren bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

1. Die Einführung von Alkyl(aryl)resten in entsprechende Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und
2. die Einführung von Sauerstoff in Hydroxylaminderivate.

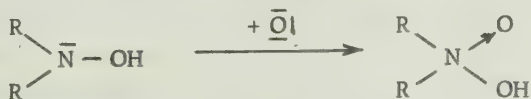
Für den ersten Weg bietet sich die Umsetzung von Salpetersäureestern oder Nitroparaffinen mit metallorganischen Verbindungen an, die in Analogie zur entsprechenden Umsetzung von Carbonsäureestern oder Ketonen hier die N=O-Doppelbindung in einer aufbauenden Hydrierung zur Hydroxylfunktion reduzieren und ein Nitronsäurederivat als Endprodukt bilden sollte:



Bekanntlich wirkt aber die semipolare N-O-Bindung oxydierend auf Grignardverbindungen ein, so dass man über die Stufe der Nitrosoverbindung lediglich zu Hydroxylaminderivaten gelangt:

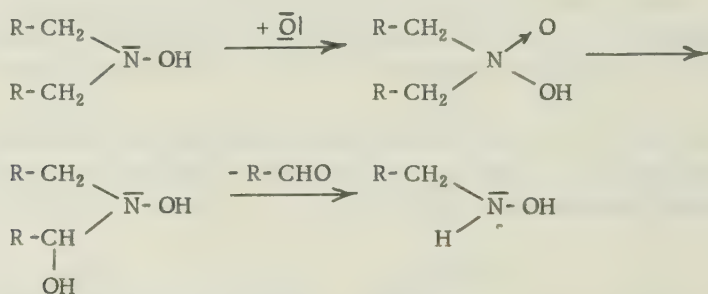


Das zweite Verfahren der Übertragung von Sauerstoff auf das freie Elektronen-paar des Stickstoffs in Hydroxylaminabkömmlingen bietet keine derartigen Schwierigkeiten und sollte wie bei der Darstellung von Aminoxyden möglich sein. Da Aminoxyde nur existenzfähig sind, wenn sich am Stickstoff kein Wasserstoff befindet (sonst tritt Umlagerung zu Hydroxylaminderivaten ein), darf man auch hier erwarten, dass nur am Stickstoff wasserstofffreie Hydroxylamine ohne störende Nebenreaktionen zu N-Oxyden oxydiert werden können:



Möglicherweise muss darüber hinaus auch die freie Hydroxylgruppe, die bekanntlich die Ursache der reduzierenden Eigenschaften der Hydroxylamine ist, zur Vermeidung anderer Nebenreaktionen geschützt werden.

Auf Grund dieses Gedankenganges behandelten F. KLAGES und R. HEINLE¹ zunächst einige Hydroxylaminabkömmlinge, in denen der Stickstoff mit zwei primären Alkylresten besetzt war, mit Hydroperoxyd, Peressigsäure und Perbenzoesäure. Sowohl bei den Verbindungen mit freier N-Hydroxylgruppe als auch bei Besetzung des Hydroxylsauerstoffs mit einem dritten primären Alkylrest oder einer Acylgruppe trat bei allen diesen Versuchen stets ein oxydativer Abbau ein. Hierbei wurde einer der beiden am Stickstoff befindlichen Alkylreste und gegebenenfalls auch die am Sauerstoff befindliche Alkylgruppe als Aldehyd abgespalten. Diese Versuchsergebnisse wurden so gedeutet, dass die Dialkylnitronsäuren zwar intermediär entstehen, aber nicht existenzfähig sind, weil der semipolar gebundene Sauerstoff sofort einen der am Stickstoff befindlichen Alkylreste unter Ablösung eines Hydridions zur Stufe der Oxo-Verbindung oxydiert:



Nach diesen Ergebnissen konnte mit der Existenz von Nitronsäureverbindungen nur dann gerechnet werden, wenn der dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff keinen Wasserstoff mehr gebunden enthält. Eine erste derartige Verbindungsklasse wären die N,N-Diacylnitronsäuren, die von den relativ leicht herzustellenden N,N-Diacylhydroxylaminen aus zugänglich sein sollten, und von denen F. KLAGES und E. SPECHT² das bekannte N,N-Phthalylhydroxylamin (Phthaloxim) näher untersucht haben. Aber auch hier fand bei dem freien Phthaloxim noch ein Abbau des Moleküls zu Phthalsäure, Distickstoffmonoxyd und Wasser statt, dessen Mechanismus auf Seite 20 dieser Dissertation näher gedeutet wird. Bei dem O-acylierten Phthaloxim blieb schliesslich die Reaktion ganz aus.

Als weitere Möglichkeit kam die Oxydation von Diarylhydroxylaminen in Betracht, da auch die Arylreste nicht zur Oxostufe oxydiert werden können.

Das an sich leicht erhältliche Diphenylhydroxylamin erwies sich aber als viel zu labil, um bei Umsetzungen mit Oxydationsmitteln in definierte Produkte überzugehen. Auch der Versuch, das Molekül durch O-Acylierung zu stabilisieren, war nach Angaben von R. HUISGEN und F. BAYERLEIN³ zum Scheitern verurteilt, da eine Acylierung mit Säurechloriden oder -anhydriden in Pyridin unter Bildung des N-Acetyl-o-hydroxy-diphenylamins verläuft.

Unter diesen Umständen schienen nur noch Di-t-alkylhydroxylamine^{+) die notwendige Stabilität zu besitzen, um ein Sauerstoffatom am Stickstoff unter Bildung der Di-t-alkylnitronverbindungen aufnehmen zu können. Versuche in dieser Richtung konnten aber noch nicht durchgeführt werden, weil die Besetzung des Stickstoffs mit zwei tertiären Alkylgruppen bisher unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete. Es wurde daher im ersten Teil dieser Arbeit zunächst einmal ein brauchbares Darstellungsverfahren für Di-t-butylstickstoffverbindungen ausgearbeitet und erst danach das oben gestellte Problem der Darstellung von Dialkylnitronsäuren, speziell von Di-t-butylnitronsäuren, in Angriff genommen.}

II. Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylstickstoffverbindungen

1. Zur Einführung

Die Darstellung von Di-t-butylstickstoffverbindungen ist schon mehrfach in der Literatur beschrieben worden, ohne dass jedoch eine sichere Synthese gelungen war. So glaubte z. B. W. RUDNEFF⁴, das Hydrojodid des Di-t-butylamins durch Umsetzung von t-Butylamin mit t-Butyljodid dargestellt zu haben. Seine Angaben wurden jedoch von F. KLAGES und R. HEINLE¹ dahingehend berichtigt, dass nur eine Additionsverbindung von einem Mol t-Butylamin an ein Mol t-Butylamin-hydrojodid vorlag.

1941 konnten F. KLAGES und G. NOBER⁵ aus der Reaktion von t-Butylchloramin mit Di-t-butyl-magnesiumchlorid ein Amin isolieren, das wohl weitgehend dem erwarteten Di-t-butylamin entsprach; es war jedoch noch nicht analysenrein und stellte nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit ein Gemisch von Mono-t-butylamin und Di-t-butylamin dar.

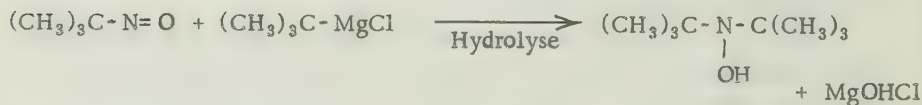
Bei der Umsetzung eines Gemisches von 2-Nitroso-isobutan und 2-Nitro-isobutan mit t-Butyl-magnesiumchlorid entstand nach F. KLAGES und E. SPECHT² weiterhin in 10 proz. Ausbeute ein Produkt, dem auf Grund der Analysendaten die Struktur eines Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids zugesprochen wurde.

^{+) = Di-tert-alkylhydroxylamine}

Die Ergebnisse der beiden letztgenannten Versuche machen die Möglichkeit der Darstellung von Di-t-butylstickstoffverbindungen sehr wahrscheinlich, zumal auch die Existenz von Di-t-butylketon und Di-t-butyläther dafür spricht, dass zwei tertiäre Butylgruppen an einem Atom der Elemente der ersten Achterperiode untergebracht werden können. Aus Betrachtungen am Kalottenmodell geht hervor, dass die Schwierigkeiten bei der Darstellung dieser Verbindungen hauptsächlich sterischer Art sind. Der Aufbau eines spannungsfreien Modells ist zwar noch möglich, die t-Butylgruppen sind aber stark ineinander verzahnt, so dass die dadurch wirksam werdenden Abstossungskräfte der Wasserstoffatome eine Synthese weitgehend erschweren, bzw. eine geringe Ausbeute an der gewünschten Verbindung erwarten lassen werden.

Auch für unsere Versuche kam praktisch nur die Übertragung des bzw. der t-Butylanionen auf das Stickstoffatom mit Hilfe von Grignardreagenzien in Betracht, da bei der elektrophilen Alkylierung des Stickstoffs mit t-Butylhalogeniden und ähnlichen Alkylierungsmitteln die Eliminierungsreaktion derartig überwiegt, dass ein Erfolg von vornherein aussichtslos erschien. Wir hofften gegenüber den früheren Versuchen von F. KLAGES und MITARBEITERN, mit Hilfe der meist ziemlich glatt verlaufenden Addition von metallorganischen Verbindungen an eine N=O-Doppelbindung zu etwas besseren Ausbeuten zu gelangen.

Als besonders geeignet hierzu erschien uns die Umsetzung von Nitrosylchlorid oder auch Salpetrigsäureestern mit t-Butyl-lithium bzw. t-Butyl-grignardverbindungen, die im Sinne der folgenden Zweistufenreaktion über das 2-Nitroso-isobutan hinweg zum Di-t-butylhydroxylamin führen sollte:



Entsprechende Versuche von F. KLAGES und E. SPECHT², sowie von M. SCHMEISER und St. ELISCHER⁶ waren zwar erfolglos verlaufen, doch hielten wir noch nicht alle experimentellen Möglichkeiten für erschöpft.

2. Die Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid

a) Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus Grignardverbindungen und Nitrosylchlorid bzw. Salpetrigsäureestern

Die praktische Durchführung der Reaktion stieß auf gewisse Schwierigkeiten, da man bei der üblichen Arbeitsweise, die metallfreie Reaktionskomponente in die stets im Überschuss vorhandene Grignardlösung eintropfen zu lassen, immer nur das am Stickstoff primäre Mono-t-butylhydroxylamin erhielt, das als Chlorhydrat isoliert werden konnte und in seinen Eigenschaften dem von R. HEINLE¹ dargestellten Produkt entspricht. Danach wird in diesem Falle das sich bildende 2-Nitroso-isobutan, auf dessen Isolierung wegen der von E. BAMBERGER und R. SELIGMAN⁷ aufgezeigten Schwierigkeiten verzichtet wurde, sofort von der im Überschuss vorhandenen metallorganischen Verbindung reduziert. Dieser Reaktionsverlauf wird weiterhin durch das Anfallen erheblicher Mengen Isobuten wahrscheinlich gemacht.

Es wurde daher in einer zweiten Versuchsreihe umgekehrt die Grignardlösung zu der ätherischen Lösung von Nitrosylchlorid getropft, so dass letzteres stets in einem gewissen Überschuss vorlag. Arbeitet man hier unter extremem Feuchtigkeitsausschluss, so fällt bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in der ätherischen Phase eine Base an, die sich auf Grund der Analysendaten ihres Hydrochlorids und ihres Benzoylierungsproduktes, sowie auf Grund ihrer reduzierenden Eigenschaften als das gesuchte Di-t-butylhydroxylamin erwies. Die Ausbeute betrug allerdings nur ca. 2% d. Th. (bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid), doch war der Versuch stets reproduzierbar.

Neben dem reinen Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid wurde in etwa 4proz. Ausbeute eine durch Umkristallisation nicht weiter zerlegbare Mischfraktion erhalten, die auf Grund der Analysenzahlen nur sechs C-Atome pro N-Atom enthielt. Sie stellte offenbar eine Mischung der Mono- und Di-t-butylhydroxylamin-hydrochloride dar, denn sie ging bei der in Abschnitt II, 3a beschriebenen Reduktion in ein leicht flüchtiges Amin über, aus dem durch fraktionierte Destillation das reine Di-t-butylamin gewonnen werden konnte.

Ersetzt man das Nitrosylchlorid durch verschiedene, an sich ähnlich reagierende Salpetrigsäureester, so erhält man kein reines Di-t-butylhydroxylamin, sondern nur eine Mischfraktion, die ihrer Zusammensetzung nach etwa zu 40% aus dem Mono- und zu 60% aus dem Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid besteht. Diese Reaktion ist also nur dann von präparativem Wert, wenn man das Hydroxylamingemisch in andere leichter trennbare Substanzen umwandelt.

b) Die Nebenreaktionen

Die ausserordentlich geringe Ausbeute an der gewünschten Di-t-butylstickstoffverbindung lässt vermuten, dass infolge der starken sterischen Behinderung der Di-t-butylierung des Stickstoffs die Hauptmenge der Reaktionskomponenten, die auch nicht unverändert zurückerhalten werden können, eine Ausweichreaktion eingeht. Hierfür spricht vor allem die Tatsache, dass bei den Versuchen mit Nitrosylchlorid bei der Aufarbeitung im magnesiumhydroxyd-alkalischen Milieu in der ätherischen Phase eine Substanz anfiel, die auf Grund der Analysenergebnisse annähernd die Zusammensetzung $C_8H_{22}MgN_4O_6$ aufwies. Diese Verbindung entstand in Bezug auf den eingesetzten Stickstoff in etwa 50proz. Ausbeute, dürfte also das Hauptreaktionsprodukt sein. Da der Kohlenstoff nur t-Butylresten entstammen kann, muss aus dem Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von vier zu acht geschlossen werden, dass pro zwei N-Atome nur ein t-Butylrest gebunden wird. Es scheint sich also um eine Verbindung mit zwei aneinandergeketteten N-Atomen, die ausserdem noch stark mit Sauerstoff beladen sind, zu handeln. Auch die Tatsache, dass die nach der sauren Zersetzung des Magnesiumsalzes erhaltene freie "Säure" bei der Reduktion mit Devarda-Legierung im alkalischen Milieu in äquimolare Mengen Ammoniak und t-Butylamin zerlegt wird, deutet auf das Vorliegen einer N-N-Bindung.

Für eine derartige Verbindung mit zusammenhängenden N-Atomen kam in erster Linie die Struktur eines Isonitramins in Frage und zwar speziell das Magnesiumsalz des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins, dessen Dihydrat die oben angegebene Summenformel aufweist. Hierfür sprach weiterhin die Tatsache, dass E. FRANKLAND⁸ bereits im Jahre 1856 Isonitraminsalze bei einer der unsrigen Reaktion recht ähnlichen Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Stickoxyd erhielt und damit diese Verbindungsklasse entdeckte. Weiterhin stehen unsere Beobachtungen im Einklang mit den Angaben von E. MÜLLER und H. METZGER⁹, die ebenfalls Nitrosylchlorid mit Grignardverbindungen umsetzten und dabei aus dem Reaktionsprodukt über das Ammoniumsalz die Metallsalze der entsprechenden Isonitramine herstellen konnten. Dass speziell die Erdalkalisalze der Isonitramine zur Hydratbildung neigen, geht aus den Angaben von M. V. ANGER, L. LAFONTAINE und CH. CASPAR¹⁰ hervor.

Neben dem Magnesiumsalz schienen auch geringe Mengen des freien Isonitramins zu entstehen. Sie konnten aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von trockenem Ammoniak-Gas als Ammoniumsalz abgeschieden werden, das aus wässriger Kupfersulfatlösung sofort das entsprechende Kupfersalz fällt. Die hierdurch bedingte Ausbeuteerhöhung betrug allerdings nur wenige Prozent.

Im Falle der Umsetzung von Äthyl- oder Isoamylnitrit mit t-Butylmagnesiumchlorid konnte ebenfalls die Bildung des t-Butyl-isonitramins nachgewiesen

werden, doch scheidet sich hier nicht mehr das Magnesiumsalz ab, sondern es muss das freie Isonitramin über die ätherische Phase in Form des oben beschriebenen Ammoniumsalzes isoliert werden.

Als weitere Reaktionsprodukte bildeten sich sowohl bei der Umsetzung mit Nitrosylchlorid als auch bei der Reaktion mit Salpetrigsäureestern Isobuten und Di-t-butyl (Hexamethyläthan). Letzteres scheint erst im Verlauf der Reaktion entstanden zu sein, denn bei der Hydrolyse der noch nicht umgesetzten Grignardlösung wurde ein Gehalt von nur ungefähr 3% d. Th. an diesem Kohlenwasserstoff beobachtet.

Im Falle der Umsetzung von Äthyl- bzw. Isoamylnitrit mit t-Butylmagnesiumchlorid konnten in den beschriebenen Reaktionsprodukten insgesamt 58% des eingesetzten Stickstoffs und 79% der in Form von t-Butylmagnesiumchlorid eingesetzten t-Butylgruppen erfasst werden.

Über den Mechanismus der Bildungsreaktion des Isonitramins und des Hexamethyläthans wurden, weil abseits der eigentlichen Themastellung liegend, keine weiteren Untersuchungen angestellt.

c) Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus t-Butylmagnesiumchlorid und 2-Nitro-isobutan

In Wiederholung der oben erwähnten Versuche von E. SPECHT² wurde 2-Nitro-isobutan, das bei der Oxydation von t-Butylamin mit 40proz. Peressigsäure in relativ geringer Ausbeute anfiel, mit t-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt. Unter Abscheidung einer Festsubstanz trat hierbei alsbald eine intensive Blaufärbung der Ätherlösung auf, die auf eine starke Bildung von 2-Nitroso-isobutan als Zwischenprodukt schliessen lässt. Da bei dessen Umsetzung mit einem zweiten Mol der Grignardverbindung zum Di-t-butylhydroxylamin nur ein t-Butylrest in das Molekül eingeführt werden muss, ist die Ausbeute mit 26% d. Th. wesentlich höher als bei der direkten Di-t-butylierung von Nitrosylchlorid bzw. Salpetrigsäureestern.

d) Die Eigenschaften des Di-t-butylhydroxylamins

Die dargestellten Salze des Di-t-butylhydroxylamins erwiesen sich im Gegensatz zu den Angaben von E. SPECHT² als durchaus beständig und lagerungsfähig; auch fanden wir einen um 28° niedrigeren Schmelzpunkt des reinen Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids.

Aus den Salzen des Di-t-butylhydroxylamins, von denen das Hydrochlorid und das Oxalat dargestellt wurden, lässt sich die Base durch Alkali in Freiheit setzen; sie ist ausserordentlich stark flüchtig und zeigt einen intensiven cam-

pherartigen Geruch. Bei der Reindarstellung der Substanz durch Wasserdampfdestillation können die sich im Kühlrohr abscheidenden Kristalle wegen ihrer starken Flüchtigkeit nur in relativ geringer Ausbeute erhalten werden.

Die noch vorhandene Hydroxylgruppe lässt sich durch Bildung eines kristallisierten Benzoylderivates nachweisen. Bei dem Versuch einer Acetylierung in siedendem Pyridin erfolgte zu ca. 50% die Abspaltung einer t-Butylgruppe unter Bildung eines Gemisches von O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin und O-Acetyl-N, N-di-t-butylhydroxylamin. Eine entsprechende Reaktion erfolgte bei der Benzoylierung, wenn diese in der Siedehitze vorgenommen wurde. Demnach scheint einer der beiden t-Butylreste infolge der besonderen sterischen Verhältnisse des Moleküls auffallend leicht vom Stickstoff abspaltbar zu sein.

3. Die Darstellung und Eigenschaften von Di-t-butylamin

a) Die Darstellung von Di-t-butylamin

Nachdem durch die Bildung des Di-t-butylhydroxylamins erstmalig eine eindeutige Synthese von Di-t-butylstickstoffverbindungen gelungen war, bereitete es keine Schwierigkeiten mehr, mit Hilfe der üblichen Reduktionsmethoden von dieser Hydroxylaminverbindung aus das Di-t-butylamin als zweite und wichtigste Stickstoffverbindung dieser Reihe darzustellen. Die Reduktion wurde zunächst an dem in grösseren Mengen vorliegenden, aus Äthyl- oder Isoamylnitrit und t-Butyl-magnesiumchlorid leicht erhältlichen Gemisch von Mono- und Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (vgl. Seite 7) vorgenommen. Sie führte in guter Ausbeute zu einer bei 117° und 715 Torr siedenden Flüssigkeit, die durch fraktionierte Destillation von sämtlichen minder alkylierten Produkten befreit werden konnte.

Auf diesem Wege ist es also möglich, die an sich in wesentlich besserer Ausbeute verlaufende Umsetzung von Äthyl- oder Isoamylnitrit mit t-Butyl-magnesiumchlorid präparativ zur Gewinnung einer reinen Di-t-butylstickstoffverbindung auszuwerten. Die Gesamtausbeute an Di-t-butylamin über alle Stufen hinweg beträgt 5% d. Th. in Bezug auf den eingesetzten Salpetrigsäureester.

Da Di-t-butylamin wegen seiner hohen Flüchtigkeit (als t-Butylverbindung) nur sehr schlecht von grossen Mengen Äther durch fraktionierte Destillation befreit werden kann, wurden die Versuche von F. KLAGES und H. DIETRICH¹¹ zur Darstellung von Di-t-butylamin aus t-Butyl-lithium und t-Butylchloramin unter Abänderung der Aufarbeitung wiederholt. Aber auch bei der Extraktion der in der ätherischen Phase vorliegenden Basen mit wässriger Salzsäure, konnte die Bildung von Di-t-butylamin nicht exakt nachgewiesen werden. Sie erfolgt jedenfalls nur in sehr untergeordnetem Masse.

b) Die Basizität und sterische Behinderung des Di-t-butylamins

Nach der erstmalig gelungenen Reindarstellung des Di-t-butylamins war es von Interesse, die Basizität dieses neuen aliphatischen Amins zu ermitteln, da durch die beiden stark raumerfüllenden t-Butylgruppen am Stickstoff Anomalien im Verhalten gegenüber Protonensäuren, insbesondere aber Lewis-Säuren erkennbar sein sollten.

Zunächst wurde nachgeprüft, ob die bekannte Basizitätssteigerung beim Übergang von primären zu sekundären aliphatischen Aminen in der t-Butylreihe auch noch erfolgt, oder ob sich hier im Falle des sekundären Amins bereits gegenüber Protonensäuren ein basizitätsvermindernder sterischer Effekt der beiden t-Butylgruppen bemerkbar macht.

Die Bestimmung der basischen Dissoziationskonstanten des Di-t-butylamins in Wasser ergab bei 25° den relativ hohen Wert von $2.09 \cdot 10^{-3}$, entsprechend einem pK_B -Wert von 2.68. Damit gehört Di-t-butylamin zu den stärkst basischen Aminen, und man kann folgern, dass der stark negativierende Feldeffekt der zwei t-Butylgruppen in seiner basizitätserhöhenden Wirkung gegenüber Protonensäuren kaum durch einen entgegengesetzten sterischen Effekt beeinflusst wird. Dass dieser von H. C. BROWN¹² definierte "back strain" bei unserm Di-t-butylamin noch nicht zum Ausdruck kommt, findet seine Parallele darin, dass G. GIRAULT¹³ auch für das t-Butyl-cyclohexylamin mit einem tertiären und einem sekundären Alkylrest am Stickstoffatom den auffallend niedrigen pK_B -Wert von 2.67 bestimmt hat.

Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Basizität einiger Amine vom Verzweigungsgrad der am Stickstoffatom befindlichen Alkylreste. Hierbei weisen die tertiär butylierten Amine sowohl in der primären als auch in der sekundären Reihe die stärkste Basizität auf, wie es bei der überwiegenden Wirkung eines induktiven Effektes gefordert wird.

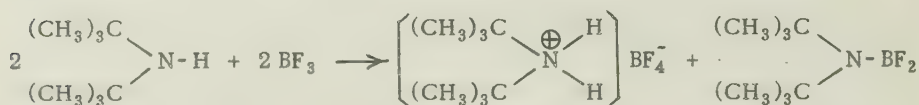
Verbindung	K_B	pK_B	Verbindung	K_B	pK_B
Ammoniak +)	$2.35 \cdot 10^{-5}$	4.63			
Methylamin +)	$5.50 \cdot 10^{-4}$	3.26	Dimethylamin +)	$6.46 \cdot 10^{-4}$	3.19
Äthylamin +)	$5.89 \cdot 10^{-4}$	3.23	Diäthylamin +)	$1.20 \cdot 10^{-3}$	2.92
Isopropylamin +)	$5.37 \cdot 10^{-4}$	3.27	Diisopropylamin +)	$1.41 \cdot 10^{-3}$	2.85
t-Butylamin ++)	$6.92 \cdot 10^{-4}$	3.16	Di-t-butylamin ++)	$2.09 \cdot 10^{-3}$	2.68

+) Die Werte wurden der Arbeit von N. F. HALL und M. R. SPRINKLE¹⁴ entnommen und teilweise überprüft, wobei sich eine bedeutendere Abweichung nur bei t-Butylamin ergab, dem die Autoren einen pK_B -Wert von 3.45 zuschreiben.

++) Eigene Messung

Nach H. C. BROWN und MITARBEITERN¹⁵ tritt jedoch eine rein sterische Beeinflussung der Basizität von Aminen viel stärker in Erscheinung, wenn man diese statt mit dem wenig raumbeanspruchenden Proton mit den raumerfüllenden Lewis-Säuren wie Borfluorid und Trimethylboran als saure Komponente kombiniert.

In Analogie zu diesen Versuchen setzten wir als erstes Di-*t*-butylamin mit Borfluorid in ätherischer Lösung um. Hierbei bildete sich jedoch nicht das Additionsprodukt, sondern es entstand in genau 50proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Amin, das Fluoborat des Di-*t*-butylamins. Danach sieht es so aus, als ob das Borfluorid nicht mehr an das Di-*t*-butylamin addiert werden kann und eine Ausweichreaktion unter Abspaltung von Fluorwasserstoff stattfindet, der seinerseits mit noch unverändertem Amin und Borfluorid das erwähnte Fluoborat aufbaut:



Ein weiterer Versuch der Umsetzung von Di-*t*-butylamin mit Trimethylboran scheiterte völlig. In dem Temperaturbereich von -80° bis Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion zwischen den Komponenten, die unverändert wieder zurückerhalten werden konnten. Di-*t*-butylamin zeigt also gegenüber dieser stark raumerfüllenden Lewis-Säure überhaupt keine basischen Eigenschaften mehr. Da der komplexgebundene Trimethylborrest nahezu die gleiche Raumerfüllung aufweist wie eine *t*-Butylgruppe, kann hieraus geschlossen werden, dass die Besetzung des Stickstoffs mit einer dritten *t*-Butylgruppe auf erhebliche Schwierigkeiten stossen wird, obgleich das Molekül auf Grund von Betrachtungen am Kalottenmodell grundsätzlich existenzfähig sein sollte.

Wie uns H. NÖTH und H. BEYER¹⁶ freundlicherweise mitteilten, gelang es jedoch, ein stabiles Boran-Additionsprodukt des Di-*t*-butylamins $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}-\text{BH}_3$ darzustellen. Offenbar liegt also die Grenze der Additionsmöglichkeit zwischen dem etwa die Grösse einer Methylgruppe aufweisenden Boran und dem nur wenig grösseren Borfluorid.

Auf Grund dieser Ergebnisse sollte es möglich sein, das verbleibende Wasserstoffatom am Stickstoff des Di-*t*-butylamins durch eine Methylgruppe zu ersetzen. Zur Nachprüfung dieser Hypothese wurden äquimolare Mengen von Di-*t*-butylamin und Methyljodid im Einschlussrohr längere Zeit sich selbst überlassen. Bereits nach wenigen Stunden begann die Abscheidung von Kristallen, doch dauerte es bei Zimmertemperatur mehrere Monate bis ein einigermaßen vollständiger Umsatz erzielt war. Die Aufarbeitung eines Ansatzes nach 5 1/2 Monaten ergab, dass 89.2% des als Methyljodid eingesetzten Jods in Jodionen überge-

gangen und als Salz abgeschieden waren. Daneben konnte aber auch unverändertes Methyljodid qualitativ nachgewiesen werden. Ferner wurden 54,3% des hier nach nicht umgesetzten Amins zurückgewonnen und als unverändertes Di-t-butylamin-hydrochlorid identifiziert. Danach hatten sich rund 89% des eingesetzten Di-t-butylamins und auch des Methyljodids an der Reaktion beteiligt, und sämtliche unten genannten Ausbeutezahlen beziehen sich auf diese umgesetzte Substanzmenge des Einsatzes.

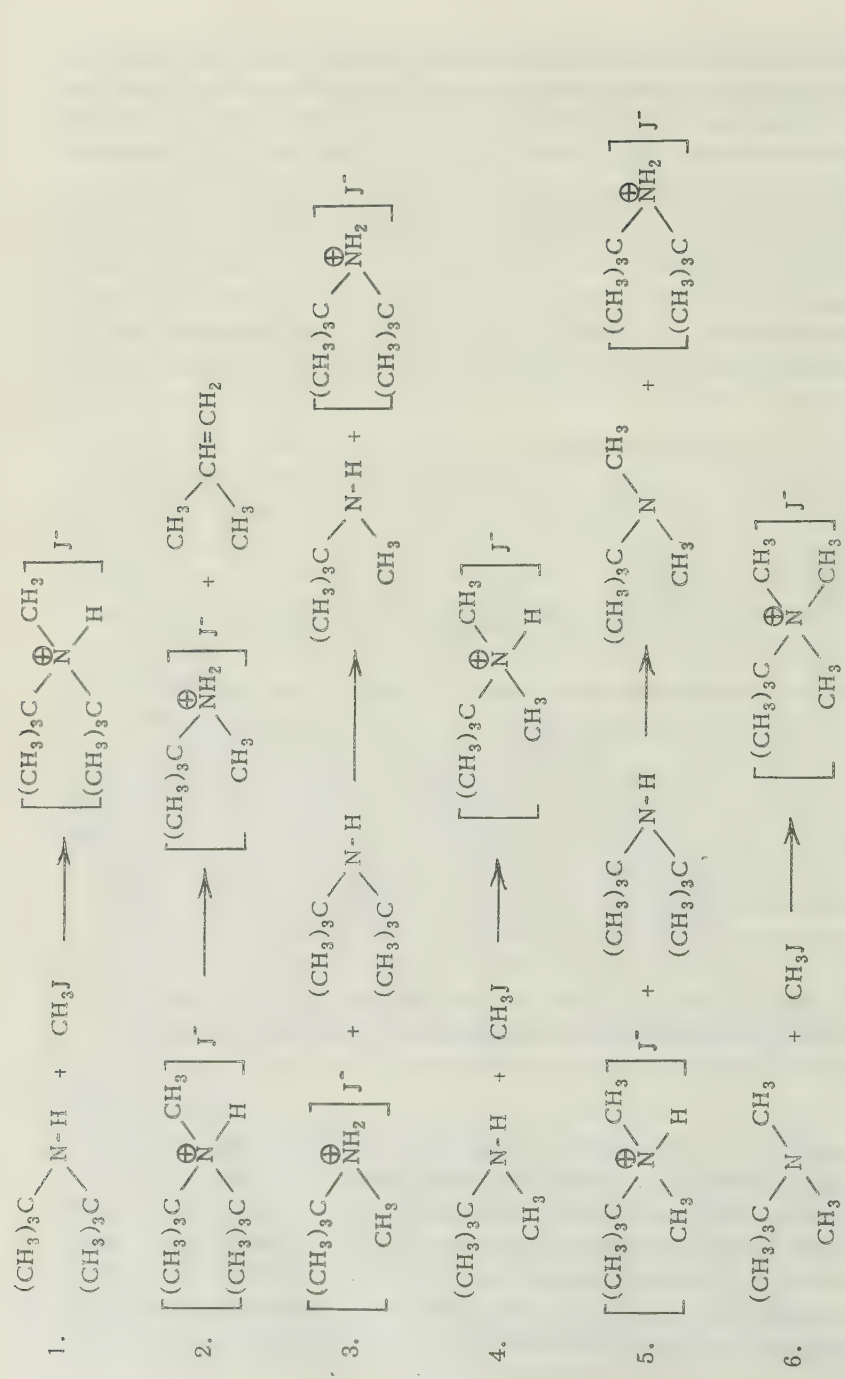
Das angefallene Salz erwies sich als ein Gemisch, aus dem mit kalter verdünnter Natronlauge 64,5 Mol-% Di-t-butylamin freigesetzt wurde. Die entsprechende Menge Jodwasserstoff musste also während der eigentlichen Reaktion entstanden sein.

Die in der Natronlauge verbliebenen Ammoniumsalze waren offensichtlich quartär und konnten in 17,5proz. Ausbeute in ein durch wenig Natriumchlorid verunreinigtes Tetra-alkylammoniumchlorid der Summenformel $C_7H_{18}NCl$ übergeführt werden. Dieses enthielt also nur noch einen t-Butylrest neben drei Methylgruppen am Stickstoff, was dadurch bestätigt wurde, dass es einerseits beim Hofmann-Abbau Trimethylamin lieferte und dass andererseits der abgespaltene t-Butylrest zu 30% in Form von Isobuten nachgewiesen wurde.

Unter diesen Umständen muss man sich die Reaktion zwischen Di-t-butylamin und Methyljodid etwa folgendermassen vorstellen (vgl. Formelbild).

Zunächst wird tatsächlich eine Methylgruppe zum Di-t-butyl-methylammoniumjodid eingeführt. Das Kation ist wegen der starken gegenseitigen sterischen Behinderung der Alkylgruppen labil und spaltet in ähnlicher Weise einen t-Butylrest ab (hier als Isobuten), wie wir es schon bei der O-Acetylierung des Di-t-butylhydroxylamins beschrieben haben (vgl. S. 10). Das hierbei entstehende t-Butyl-methyl-ammonium-Kation geht dann in der üblichen Weise durch Verdrängung der Base durch das zunächst überschüssige Di-t-butylamin zum Teil in das freie t-Butyl-methylamin über, das schliesslich als die am wenigsten sterisch behinderte Base wesentlich rascher als das Di-t-butylamin selbst in zwei Schritten zum quartären Ammoniumsalz methyliert wird.

Eine letzte Reaktion, die infolge der sterischen Behinderung des Moleküls anormal verläuft, beobachteten wir schliesslich bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Di-t-butylamin. Beide Verbindungen reagieren ohne Lösungsmittel zwar unter leichtem Erwärmen miteinander und gehen in eine Kristallmasse über, doch zeigt diese nach Abpressen auf dem Tonteller bis zum Verschwinden des Geruchs nach Phenylisocyanat bzw. Amin nicht die gewünschte Zusammensetzung des erwarteten N,N-Di-t-butyl-N-phenylhamstoffs. Sie konnte nicht ohne Zersetzung umkristallisiert werden, da beim Erhitzen in



in summa:

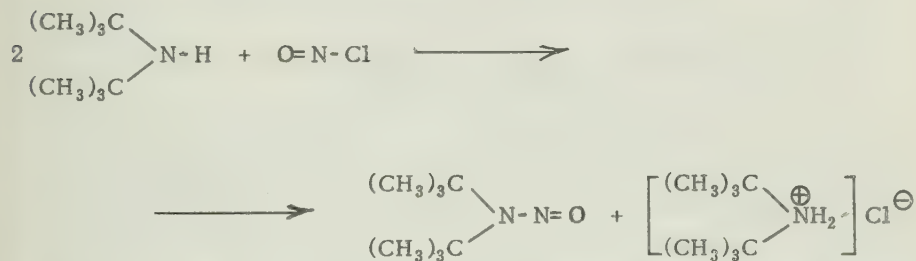


jedem Lösungsmittel ein intensiver Geruch nach Phenylisocyanat auftrat und beim Abkühlen dann etwas Diphenylharnstoff auskristallisierte. Eine eingehende Untersuchung der Reaktion musste wegen Substanzmangel vorläufig zurückgestellt werden.

c) Die Darstellung von Derivaten des Di-t-butylamins

Der Verlauf der Methylierung legte die Frage nahe, ob und wie weit es überhaupt möglich ist, nach den beiden t-Butylgruppen noch weitere Liganden am Stickstoffatom unterzubringen. Es wurden daher noch einige Versuche zur Synthese entsprechender Derivate unternommen.

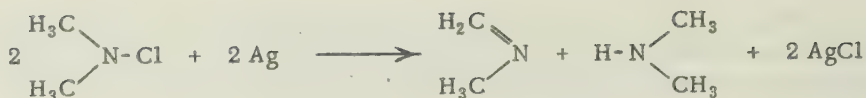
Die für sekundäre Amine charakteristische Bildung von N-Nitrosaminen bei der Einwirkung von Natriumnitrit in schwach saurer alkoholisch-wässriger Lösung liess sich zwar nicht durchführen, da unter diesen Bedingungen überhaupt keine Reaktion eintrat und das Di-t-butylamin quantitativ zurückerhalten werden konnte. Jedoch erwies sich bei Verwendung des etwas schärferen Reagenzes Nitrosylchlorid eine Nitrosierung des Stickstoffs zum gewünschten N-Nitroso-di-t-butylamin als möglich. Damit ist erstmals gezeigt worden, dass auch in eine Molekel, die bereits zwei tertiäre Butylreste am Stickstoff enthält, noch ein dritter Ligand an das Stickstoffatom gebracht werden kann:



Nicht ganz so glatt verläuft der Versuch, Di-t-butylamin mit Natriumhypochloritlösung in der üblichen Weise zu Di-t-butylchloramin zu chlorieren, denn hier findet bereits bei 0° eine teilweise Abspaltung eines t-Butylrestes (vermutlich wieder als Isobuten) statt, und man erhält ein Gemisch von Mono- und Di-t-butylchloramin, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnte.

d) Versuch einer Hydrazinsynthese mit Di-t-butylchloramin

Nachdem sämtliche Versuche von H. WIELAND und F. KLAGES¹⁷, aus Di-alkyl-chloraminen im Sinne einer Wurtz schen Synthese ein Tetra-alkyl-hydrazin herzustellen, gescheitert waren, weil eine Disproportionierung der Di-alkylaminreste unter Bildung Schiff scher Basen erfolgt,



lag es nahe, diese Versuche mit dem oben gefundenen Di-t-butylchloramin zu wiederholen, da hier eine Dehydrierung des einen Reaktionspartners zur Schiff-Base nicht mehr möglich ist. Allerdings musste von vornherein sehr bezweifelt werden, ob die beiden Di-t-butyl-stickstoffreste zu einem Tetra-t-butyl-hydrazin zusammentreten, da von diesem bereits kein Kalottenmodell mehr hergestellt werden kann.

Einige erste Vorversuche in dieser Richtung zeigten, dass Di-t-butylchloramin zwar tatsächlich sowohl mit elementarem Silber als auch mit Kupfer(I)-chlorid in Reaktion tritt. In den Reaktionsprodukten konnte aber als basische Stickstoffverbindung nur Di-t-butylamin aufgefunden werden. Die Hydrazinbildung hatte also nicht stattgefunden, doch war bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus nicht möglich.

III. Versuche zur Darstellung von Dialkylnitronsäuren

1. Die Umsetzung von Di-t-butylhydroxylamin und seinen Derivaten mit organischen Persäuren

Nachdem es mit Hilfe der unter II, 2 beschriebenen Reaktionen gelungen war, Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid auf mehreren reproduzierbaren Wegen herzustellen, konnte die in Abschnitt I gestellte Aufgabe der Darstellung von Dialkylnitronsäuren durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms an den Stickstoff des freien Di-t-butylhydroxylamins mit Hilfe der für die Aminoxydbildung üblichen Oxydationsmittel in Angriff genommen werden.

In einem ersten Versuch wurde freies Di-t-butylhydroxylamin in Methylenchloridlösung der Einwirkung von ca. 15proz. Peressigsäure unterworfen. Bereits bei 0° erfolgte eine sofortige Reaktion unter Grünfärbung der Lösung. Im Verlauf mehrerer Stunden trat jedoch eine zunehmende Aufhellung bis zur Farblosigkeit ein. Als einziges Reaktionsprodukt konnte 2-Nitro-isobutan isoliert werden, das in 98proz. Ausbeute in Bezug auf den eingesetzten Stickstoff entstand. Danach war auch hier statt der erwarteten Bildung einer Nitronsäure eine Entalkylierung des N-Atoms eingetreten, ohne dass jedoch zunächst Angaben darüber möglich waren, ob diese ebenfalls mit einer Oxydation des abgeschiedenen t-Butylrestes verbunden war.

Zur Verfolgung des Schicksals dieses Alkylrestes war es erforderlich, möglichst sämtliche Umsetzungsprodukte zu erfassen. Es wurde daher im folgenden mit Perbenzoesäure als Oxydationsmittel gearbeitet, die als Reaktionsprodukt die relativ leicht erfassbaren Benzoylverbindungen erwarten liess und deren Verbrauch ohne Schwierigkeiten titrimetrisch verfolgt werden konnte. Ferner wurden einige Versuche in Äthylchlorid als Lösungsmittel durchgeführt, um eventuelle leicht flüchtige Reaktionsprodukte (wie z.B. die niederen aliphatischen Alkohole) besser isolieren zu können. Es erfolgte die Aufarbeitung in der Weise, dass man zunächst sämtliche im Hochvakuum bis 40° destillierbaren Verbindungen in eine auf -78° gekühlte Falle übertrieb. Unter diesen veränderten Versuchsbedingungen ergab sich, dass pro Mol Di-t-butylhydroxylamin über vier Oxydationsäquivalente verbraucht wurden. Als Reaktionsprodukte erhielten wir:

1. wieder ca. 98 Mol-% 2-Nitro-isobutan,
2. ca. 64 Mol-% t-Butyl-benzoesäureester,
3. ca. 55 Mol-% Wasser,
4. ca. 82 Mol-% Benzoesäure;
5. Statt des ursprünglich erwarteten t-Butanols, das in keinem Fall als Umsetzungsprodukt der abgespaltenen t-Butylgruppe auftrat, wurde bei Verwendung von Äthylchlorid als Lösungsmittel etwas mehr als ein Moläquivalent (bezogen auf das eingesetzte Hydroxylamin) Äthylalkohol erhalten, der kaum aus dem eingesetzten Hydroxylaminderivat entstanden sein konnte. Für unsere Vermutung, dass er sich unabhängig von der von uns untersuchten Reaktion durch Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Lösungsmittel gebildet hat, sprach ausser der überstöchiometrischen Menge der Umstand, dass bei Übergang zu Methylenchlorid als Solvens eine andere Verbindung der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_5Cl_8$ als Nebenprodukt aufgefunden wurde, deren Struktur jedoch nicht sichergestellt werden konnte. Beide Substanzen wurden deshalb bei der unten durchgeführten Diskussion nicht berücksichtigt.

Das Auftreten der unter 1. bis 4. genannten Reaktionsprodukte lässt folgenden Schluss zu: Im Gegensatz zu den Versuchen von F. KLAGES und R. HEINLE¹ mit primären Alkylgruppen am Hydroxylaminstickstoff wird hier der tertiäre Alkylrest ohne Erhöhung der Oxydationsstufe des Kohlenstoffs in Form des Benzoesäureesters abgespalten. Sämtliche vier Oxydationsäquivalente dienten also zur Erhöhung der Oxydationsstufe des Stickstoffs auf die der Nitrogruppe. Die hier beobachtete Ausweichreaktion muss also nach einem gänzlich anderen Mechanismus verlaufen.

Weiterhin wurden einige Versuche zur Oxydation von O-Acylderivaten des Di-t-butylhydroxylamins unternommen, um zu sehen, wie weit die freie Hydroxylgruppe für die beobachtete Oxydationsreaktion erforderlich ist. Die Reaktion

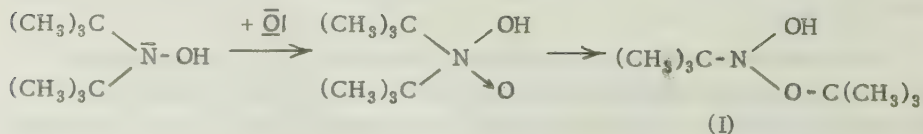
verlief zwar etwas langsamer als bei dem freien Di-t-butylhydroxylamin, grundsätzlich jedoch in ähnlicher Weise, und es wurde neben 2-Nitro-isobutan ebenfalls ein Ester des t-Butanols isoliert. Statt des Wassers bei dem Versuch mit freiem Di-t-butylhydroxylamin trat hier die der O-Acylgruppe zugrunde liegende freie Säure auf, also bei Verwendung eines O-Acetylderivates und Perbenzoesäure als Oxydationsmittel die freie Essigsäure, bzw. umgekehrt bei der Oxydation der O-Benzoylverbindung mit Peressigsäure die freie Benzoesäure. Dann kann der sich vom Stickstoff ablösende t-Butylrest aber nicht auf den ursprünglichen Hydroxylaminsauerstoff übertragen werden. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass bei der erwähnten Umsetzung der O-Acetylverbindung mit Perbenzoesäure ausschliesslich t-Butyl-benzoesäureester als Reaktionsprodukt auftritt.

Schliesslich wurden auch noch Versuche unternommen, die auf Seite 41 beschriebenen Verbindungen O, N-Diacetyl- und O, N-Dibenzoyl-N-t-butylhydroxylamin mit Perbenzoesäure zu oxydieren. Hier fand jedoch in Analogie zu den Versuchen von F. KLAGES und E. SPECHT² mit O-Acetyl-phthaloxim und eigenen Versuchen mit O-Benzoyl-phthaloxim keine Reaktion mit der Perbenzoesäure mehr statt.

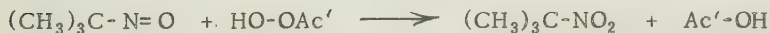
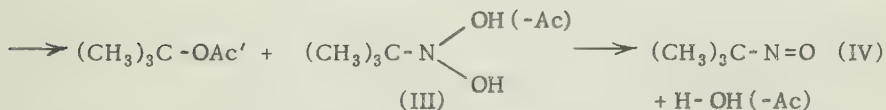
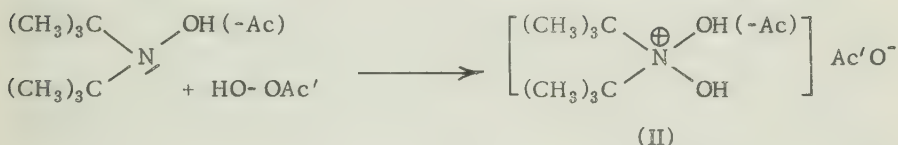
2. Zum Mechanismus der beobachteten Oxydationsreaktion

Auf Grund der Tatsache, dass die Umsetzung des Di-t-butylhydroxylamins und seiner O-Acylderivate mit Percarbonsäuren nur unter Bedingungen verläuft, unter denen normalerweise tertiäre N-Atome zu N-Oxyden oxydiert werden, ist zu vermuten, dass der primäre Angriff des Oxydationsmittels tatsächlich im Sinne einer Aminoxydbildung auf den Stickstoff erfolgt. Hierfür spricht auch der weitere Umstand, dass die Oxydation ausbleibt, wenn der Stickstoff und der Sauerstoff mit Acylgruppen besetzt sind (z. B. in den O, N-Diacyl-N-t-butylhydroxylaminen und den O-Acyl-phthaloximen), denn durch die Acylierung des Stickstoffs wird bekanntlich die Basizität und damit seine Befähigung zur Aufnahme von Sauerstoff herabgesetzt.

Schwieriger zu deuten war der Mechanismus der Abspaltung des t-Butylrestes vom Stickstoff. Hier vermuteten wir zuerst, dass der abgespaltene Alkylrest sich im Sinne einer Ylidspaltung als Carboniumkation vom Stickstoff löst und auf den N-Oxysauerstoff übergeht:

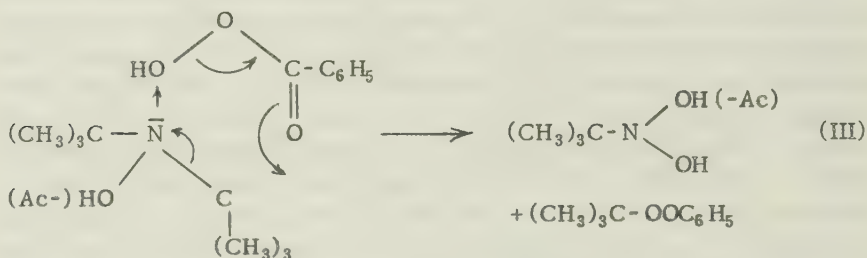


Diese Hypothese musste jedoch später wieder fallen gelassen werden, da das angenommene Zwischenprodukt (I) die Abspaltung von t-Butanol, das niemals nachgewiesen werden konnte, und nicht die von Wasser erwarten lässt. Auch ist es auf diesem Wege nur schwer verständlich, wieso der t-Butylester der dem Oxydationsmittel zugrunde liegenden Säure gebildet wird. Unter diesen Umständen blieb nur eine Wanderung des Alkylrestes im Sinne eines Hofmann-Abbaus quartärer Ammoniumsalze übrig. Hier würde man bei der Annahme der Übertragung der Hydroxylgruppe der Perbenzoesäure auf den Hydroxylaminstickstoff zunächst zu dem Zwischenprodukt (II) kommen, das ausser dem Hofmann-Abbau zu dem Zwischenprodukt (III) eine Wasserabspaltung unter Bildung der durch die Blaufärbung nachgewiesenen Nitrosoverbindung (IV) erleiden sollte. Die Nitrosoverbindung (IV) geht dann schliesslich unter Verbrauch von weiteren zwei Oxydationsäquivalenten in 2-Nitro-isobutan über:

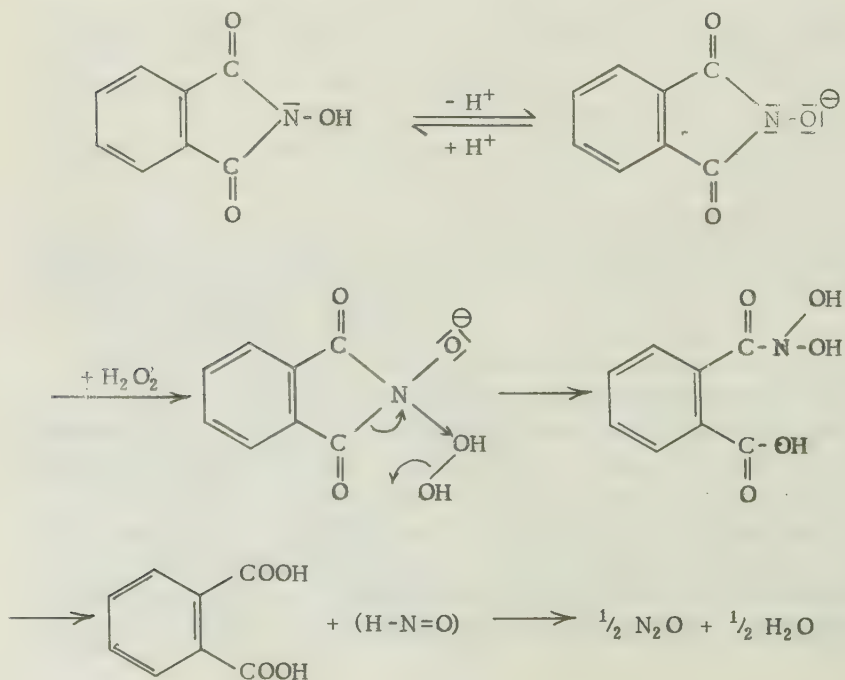


Ein derartiger Mechanismus würde das Auftreten sämtlicher Reaktionsprodukte, insbesondere die Wasserbildung und die Übertragung des wandernden Alkylrestes auf das Anion des ursprünglichen Ammoniumsalzes (II) befriedigend erklären, er ist jedoch in anderer Weise noch etwas unbefriedigend. Wenn auch die für einen Hofmann-Abbau auffallend leichte Abspaltung der t-Butylgruppe eine gewisse Parallele in den oben beschriebenen Abspaltungsreaktionen beim Versuch der Darstellung von Derivaten des Di-t-butylamins findet, so bleibt doch unverständlich, wieso der t-Butylrest hier nicht als Isobuten sondern als t-Butylester herausgespalten wird. Eine Deutung dieses Umstandes ist eventuell dadurch möglich, dass sich die gleichen Elektronenvorgänge, die beim Hofmann-Abbau in einer Zweistufenreaktion zur Zwischenverbindung (III) führen, in einem cyclischen Mehrzentrenprozess in einer einstufigen Reaktion abspielen, was bekanntlich eine ausserordentliche Erleichterung des Reaktionsablaufs mit sich bringt. Bei einem

derartigen Mehrzentrenprozess würden sich die reagierenden Atomgruppen in ihrer Aktivierungskonfiguration im Sinne der folgenden Formulierung zu einem 6-Ring zusammenlagern:



Durch einen ähnlichen cyclischen Mechanismus kann auch die von F. KLAGES und E. SPECHT² beschriebene oxydative Aufspaltung des Phthaloxims mit Hydroperoxyd in Phthalsäure und Distickstoffmonoxyd angenommen werden, wenn man die zusätzliche Annahme macht, dass der Stickstoff des Phthaloxims bei der Abdissoziation des Protons durch den dabei auftretenden elektrostatischen Effekt derartig aktiviert wird, dass er trotz Besetzung mit zwei Acylresten mit dem Oxydationsmittel in Reaktion tritt:



3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Hinsichtlich des eingangs gestellten Problems der eventuellen Existenzfähigkeit der Verbindungsklasse der Dialkylnitronsäuren lässt die vorliegende Untersuchung zusammen mit den bereits früher von F. KLAGES und MITARBEITERN^{1,2} erzielten Versuchsergebnissen die folgenden Schlüsse zu:

1. Die Oxydation des Stickstoffs in N,N-disubstituierten Hydroxylaminen zu nitron-säureartigen Verbindungen scheint grundsätzlich möglich zu sein, denn in der Mehrzahl der untersuchten Fälle trat ein Verbrauch an Oxydationsmittel ein, und die entstandenen Reaktionsprodukte lassen auf eine sekundäre Umsetzung der primär entstandenen Nitronsäuren bzw. ihrer Derivate schliessen.
2. Die Nitronsäuren selbst und auch ihre am Sauerstoff substituierten Derivate erwiesen sich dagegen in keinem Falle als existenzfähig und erlitten stets sekundäre Zersetzungsreaktionen, die von Fall zu Fall in Abhängigkeit von der Natur der am Stickstoff befindlichen Substituenten verschieden war.
3. Es sieht danach so aus, als ob die Gruppierung von zwei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatomen um ein Stickstoffatom zu derart energiereichen Gebilden führt, dass man die Möglichkeit der Existenz von Nitronsäuren verneinen muss.

Experimenteller Teil

1. Zur Darstellung von Nitrosylchlorid

Für unsere Zwecke erwies es sich als erforderlich, von einem sehr reinen Präparat auszugehen. Es wurde daher im Sinne der Ausführungen von G. BRAUER¹⁸ zunächst die Nitrosylschwefelsäure kristallin gewonnen und erst dieses reine Produkt mit Natriumchlorid zu Nitrosylchlorid umgesetzt. Das NOCl-Gas leiteten wir nach Destillation über Phosphorpentoxyd in abs. Äther ein und bestimmten den Gehalt der Lösung durch die Gewichtszunahme. Die Lösung konnte im Eisschrank über Wochen hin aufbewahrt werden und wurde direkt weiterverarbeitet.

2. Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid

a) Aus t-Butyl-lithium und Nitrosylchlorid

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Tieftemperaturthermometer, Stickstoffein- und -ableitungsrohr, wird in Analogie zu der Vorschrift von R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL¹⁹ aus 6.0 g Lithium (= 0.864 g-Atome) und 33.6 g t-Butylchlorid (= 0.364 Mol) bei einer Innentemperatur von -35 bis -40° eine Lösung von 12.7 g t-Butyl-lithium (= 0.2 Mol = 55% d. Th., bezogen auf eingesetztes t-Butylchlorid) in Äther dargestellt. Das Rühren wird danach abgebrochen, der Tropftrichter entfernt und der Kolben durch ein in die Lösung ragendes, mit Glaswolle wärmeisoliertes Glasrohr mit einem zweiten 500 ccm-Dreihalskolben verbunden, der ebenfalls mit KPG-Rührer, Stickstoffein- und Stickstoffableitungsrohr, sowie einem Tieftemperaturthermometer versehen ist. In diesen Kolben legt man eine Lösung von 6.5 g Nitrosylchlorid (= 0.1 Mol) in 60 ccm abs. Äther vor und kühlt auf -40° ab. Daraufhin schliesst man das Stickstoffableitungsrohr des ersten Kolbens und drückt mit Hilfe eines dosierten Stickstoffstromes nach und nach die t-Butyl-lithiumlösung in den zweiten Kolben hinein. Es tritt eine sehr heftige Reaktion ein. Die Zugabe der ersten Hälfte der t-Butyl-lithiumlösung muss daher sehr langsam erfolgen (innerhalb von ca. 60 Min.), um die Reaktionstemperatur von -35 bis -40° aufrechtzuerhalten. Die zweite Hälfte der t-Butyl-lithiumlösung kann innerhalb von 30 Min. zugegeben werden. Nach weiterem einstündigen Rühren bei -40° wird das Reaktionsprodukt bei der gleichen Temperatur durch Zutropfen von 50 ccm Wasser innerhalb von 15 Min. hydrolysiert. Aus der ätherischen Schicht lassen sich die basischen Bestandteile durch zweimalige Extraktion mit 5n Salzsäure abtrennen.

Dieser saure Auszug wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, das zurückbleibende gut kristallisierte rohe Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet und aus Essigester (trocken über Natriumsulfat) unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Die Reinausbeute des bei 158° schmelzenden Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids beträgt 0.24 g (= 0.0013 Mol = 1.3% d. Th., bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid).

3.590 mg Substanz, 6.720 mg CO₂; 3.560 mg H₂O
5.309 mg Substanz, 0.378 ccm N₂ bei 25° und 719 Torr
121.5 mg Substanz, 6.75 ccm 0.1n AgNO₃ = 23.96 mg Cl

C ₈ H ₁₉ NO·HCl	Ber.	C 52.90	H 11.07	N 7.71	Cl 19.52
(181.7)	Gef.	C 51.08	H 11.09	N 7.72	Cl 19.72

b) Aus t-Butyl-magnesiumchlorid und Nitrosylchlorid

Man bereitet aus 114 g t-Butylchlorid (= 1.232 Mol) und 30 g Magnesium (= 1.233 Mol) nach der von S. V. PUNTAMBEKER und E. A. ZOELLNER²⁰ angegebenen Vorschrift eine Grignardlösung, lässt sie zur Absetzung nicht gelöster Anteile über Nacht unter Stickstoff stehen und dekantiert die überstehende, klare Lösung, deren Gehalt durch Titration eines aliquoten Teils acimetrisch bestimmt wurde, in einen Tropftrichter ab.

Gleichzeitig werden in einem dreifach tubulierten Schliffkolben, der mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Tieftemperaturthermometer und einem durch Calciumchlorid abgeschlossenen Gasableitungsrohr versehen ist, eine Lösung von 16.7 g Nitrosylchlorid (= 0.225 Mol) in 200 ccm abs. Äther vorgelegt. In diese Lösung tropft man im Verlauf von 1½ Stdn. bei einer Innentemperatur von -30 bis -40° unter kräftigem Rühren die oben angegebene t-Butyl-magnesiumchloridlösung (insgesamt 59.6 g = 0.51 Mol) langsam ein. Die heftige und exotherme Reaktion schwächt sich nach Zugabe des ersten Äquivalents der Grignardverbindung ab, so dass danach mit der Innentemperatur auf -20° heraufgegangen werden kann. Nach vollendeter Zugabe der Grignardlösung rührt man bei dieser Temperatur noch zwei Stunden weiter, kühlt dann erneut auf -40° ab und hydrolysiert ähnlich wie in Versuch 2a durch langsames Zutropfen von 150 ccm Wasser innerhalb von 15 Min.. Unter diesen Bedingungen trennt sich die Ätherschicht relativ leicht von dem zähen Magnesiumhydroxydbrei, der zur Extraktion der Basen noch mehrmals gründlich mit Äther digeriert wird.

Neben dem Magnesiumhydroxyd scheidet sich noch eine zweite kristallisierte Substanz in der wässrigen Phase ab, die, da sie offensichtlich von Äther besser benetzt wird als von Wasser durch Digerieren des Magnesiumhydroxydbreies mit

frischem Äther bis zu einem gewissen Grade herausgespült werden kann. Die in den so erhaltenen Ätherauszügen suspendierten Kristalle, die im folgenden als Substanz A bezeichnet werden sollen, werden abgesaugt, erst mit Äther, dann mit Wasser bis zur Chlorfreiheit nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Rohausbeute: 6.5 g. Bezüglich der Identifizierung der Substanz A vergleiche Punkt 4.

Aus dem gelb-grün gefärbten Filtrat der Substanz A zieht man die entstandenen Stickstoffbasen durch viermaliges Extrahieren mit jeweils 25 ccm 5n Salzsäure aus und dampft die gebildete salzsaure Lösung im Vakuum zur Trockne ein (Rohausbeute: 4.5 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester (zum Teil mit Tierkohle) fiel das reine Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid vom Schmp. 158° in einer Ausbeute von 1.2 g ($= 0.0066 \text{ Mol} = 2.6\%$ d. Th. in Bezug auf eingesetztes Nitrosylchlorid) an. Die Identität mit der unter 2a beschriebenen Substanz ergab sich auf Grund eines Mischschmelzpunktes.

Bei einigen Ansätzen führte die Umkristallisation des Rohproduktes jedoch nicht zu der reinen Verbindung, sondern man erhielt eine Substanz mit niedrigem Schmelzpunkt (schwankend zwischen 130° und 140°). Aus ihr konnte das reine Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid in einer der oben entsprechenden Ausbeute isoliert werden, wenn man das Produkt mehrmals mit wenig heissem Essigester extrahierte bis die zurückbleibenden, nicht gelösten Kristalle den Schmp. von 158° zeigten.

Als zweite und dritte Kristallfraktion scheiden sich aus dem Essigester im Durchschnitt 2 g eines Kristallisats vom Schmp. $135-136^{\circ}$ ab, das schwankende Gehalte von ionisiertem Chlor aufweist (23 bis 24%). Bezüglich seiner Weiterverarbeitung vergl. Versuch 10.

Die nach der Salzsäureextraktion verbleibende ätherische Schicht wird zur Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffs dreimal mit Wasser nachgewaschen, anschliessend mit Calciumchlorid getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei geht eine relativ grosse Fraktion bereits unterhalb 30° über, die aus einem Äther-Isobuten-Gemisch besteht und aus dem nach Zugabe von elementarem Brom 11 g Isobutylendibromid ($= 0.051 \text{ Mol} = 10\%$ d. Th. in Bezug auf die eingesetzte Grignardverbindung) vom Sdp. 148° gewonnen werden kann. Als weitere flüchtige Substanz destilliert bei Erwärmung bis zur Temperatur des siedenden Wasserbades nur Äther ab, und es hinterbleibt ein nach Entfernung des Wasserbades sofort kristallisierender Rückstand, der durch Mischschmelzpunkt mit einem synthetischen Präparat²¹ als Hexamethyläthan (Di-t-butyl) identifiziert wurde. Ausbeute: 3.5 g ($= 0.031 \text{ Mol} = 12\%$ d. Th. in Bezug auf eingesetztes t-Butyl-magnesiumchlorid).

3. Weitere kristallisierte Derivate des Di-t-butylhydroxylamins

Wegen der relativ unbefriedigenden Analysenzahlen des Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids (Seite 24) wurden noch einige kristallisierte Derivate dargestellt:

a) Das Oxalat

528 mg Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 2.91 mMol) werden in wenig Wasser gelöst und daraus die Base mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge in Freiheit gesetzt. Die Base scheidet sich kristallin ab und wird mit Äther aufgenommen. Nach Trocknung der Ätherschicht mit Kaliumhydroxyd wird eine ätherische Lösung von wasserfreier Oxalsäure zugesetzt, woraufhin das Oxalat sofort in farblosen Nadeln ausfällt. Es schmilzt nach Umkristallisation aus trockenem Essigester bei 164-165° (unter Zers.). Die Ausbeute beträgt 628 mg (= 2.67 mMol = 92% d. Th.).

5.819 mg Substanz, 10.861 mg CO₂; 4.829 mg H₂O

4.638 mg Substanz, 0.250 ccm N₂ bei 26° und 727 Torr

104.1 mg Substanz, 8.90 ccm 0.1n KMnO₄ = 40.07 mg C₂H₂O₄

C ₈ H ₁₉ NO·C ₂ H ₂ O ₄	Ber. C 51.05	H 8.99	N 5.95	C ₂ H ₂ O ₄ 38.27
(235.3)	Gef. C 50.94	H 9.28	N 5.88	C ₂ H ₂ O ₄ 38.49

b) Das O-Benzoylderivat

4.38 g Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 24.2 mMol) werden in der Kälte in 2n Natronlauge mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann umgesetzt. Das sich abscheidende Reaktionsprodukt löst sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht. Die Umkristallisation erfolgt am besten, indem man der heißen methanolischen Lösung Wasser bis zur Trübung zusetzt, kurz aufkocht und auskristallisieren lässt. Das Produkt zeigt einen Schmp. von 71° und wird in einer Ausbeute von 4.91 g (= 19.7 mMol = 81.5% d. Th.) erhalten.

3.464 mg Substanz, 9.166 mg CO₂; 3.010 mg H₂O

3.980 mg Substanz, 0.213 ccm N₂ bei 26° und 710 Torr

C ₁₅ H ₂₃ NO ₂	Ber. C 72.25	H 9.29	N 5.61
(249.4)	Gef. C 72.21	H 9.72	N 5.70

Führt man die Reaktion nach Schotten-Baumann unter Erwärmung auf 100° durch, so erhält man ein Produkt, das nach Umkristallisation aus wässrigem Methanol einen Schmp. von 51° zeigt und dessen Analysendaten für das Vorliegen eines Mischpräparates aus annähernd 70% O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamin und 30% O, N-Dibenzoyl-N-t-butylhydroxylamin sprechen:

2.893 mg Substanz, 7.704 mg CO₂; 2.180 mg H₂O
 3.893 mg Substanz, 0.196 ccm N₂ bei 23° und 714 Torr

C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ (249.4)	} 70 : 30	Ber. C 72.39	H 8.44	N 5.34
C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297.4)		Gef. C 72.67	H 8.43	N 5.45

c) Die Acetylierung des Di-t-butylhydroxylamins

4.67 g Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 25.7 mMol) werden in 35 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 5.25 g Essigsäureanhydrid (= 51.4 mMol) versetzt. Nachdem man 20 Min. lang unter Rückflusskühlung gerade bis zum Sieden erhitzt hat, lässt man erkalten und führt den Ansatz durch Zugabe von 4n Salzsäure in die wässrige Phase über. Die sich flüssig abscheidenden Acetylierungsprodukte werden erschöpfend mit Äther extrahiert, anschliessend durch Waschen mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser von den letzten Spuren Säure befreit und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels an einer Widmerspirale hinterbleibt ein Rückstand, der bei 86-88° unter einem Druck von 12.5 Torr siedet und 2.0 g einer farblosen, mentholartig riechenden Flüssigkeit liefert, deren Analysenzahlen wieder für das Vorliegen eines Mischpräparates aus 50% O-Acetyl-N,N-di-t-butylhydroxylamin und 50% O,N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin sprechen:

3.028 mg Substanz, 6.610 mg CO ₂ ; 2.730 mg H ₂ O				
3.088 mg Substanz, 0.231 ccm N ₂ bei 24° und 708 Torr				
C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ (187.3)	} 50 : 50			
C ₈ H ₁₅ NO ₃ (173.2)				
		Ber. C 59.80	H 10.02	N 7.79
		Gef. C 59.57	H 10.09	N 8.00

Eine Trennung des Gemisches durch fraktionierte Destillation konnte nicht erreicht werden.

4. Die Identifizierung und weitere Untersuchung des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (Substanz A)

Die auf Seite 25 beschriebene, aus ihrer ätherischen Suspension isolierte Substanz A erweist sich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln (ausser Alkoholen) als unlöslich. Zur Reinigung wird das Salz aus Äthanol umkristallisiert, wobei man zur Vervollständigung der Rekrystallisation zweckmässig der alkoholischen Lösung etwas Äther zusetzt. Das in fettig glänzenden Nadeln anfallende Produkt ist bis 350° nicht schmelzbar. Die Reinausbeute beträgt 6.0 g (= 0.0205 Mol = 32% d. Th., bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid).

3.251 mg Substanz, 3.930 mg CO₂; 2.280 mg H₂O
 2.737 mg Substanz, 0.463 ccm N₂ bei 23° und 723 Torr
 219.5 mg Substanz, 7.50 ccm 0.1n Triplex III = 18.24 mg Mg

C ₈ H ₁₈ MgN ₄ O ₄ · 2H ₂ O	Ber. C 32.62 H 7.53 N 19.02 Mg 8.25
(294.6)	Gef. C 32.99 H 7.85 N 18.56 Mg 8.31

Die Magnesiumbestimmung erfolgte nach Auflösung der Substanz in verdünnter Salzsäure nach G. SCHWARZENBACH²² durch direkte Titration mit Triplex-III-Lösung gegen Eriochromschwarz T.

Die Substanz wird durch Säuren unter Freisetzung des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins gelöst und kann aus dieser Lösung durch Alkalizusatz nicht wieder ausgefällt werden. Trotzdem ist keine Zersetzung des Anions eingetreten, denn es ist möglich, das freie Isonitramin auszuathern und aus der ätherischen Lösung nach Trocknung mit Natriumsulfat durch Einleiten von trockenem Ammoniak-Gas als Ammoniumsalz abzuscheiden. Letzteres bildet in einer konzentrierten Magnesiumsulfatlösung die Magnesiumverbindung wieder zurück. In ähnlicher Weise fällt beim Eintragen in eine verdünnte Kupfersulfatlösung ein Kupferisonitramin mit $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser vom Schmp. 154° in violetten Tafeln aus:

3.278 mg Substanz, 3.830 mg CO₂; 1.840 mg H₂O
 3.993 mg Substanz, 0.667 ccm N₂ bei 24° und 708 Torr
 121.4 mg Substanz, 4.00 ccm 0.1n Na₂S₂O₃ = 25.42 mg Cu

C ₈ H ₁₈ CuN ₄ O ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Ber. C 31.32 H 6.24 N 18.26 Cu 20.71
(306.8)	Gef. C 31.88 H 6.28 N 17.88 Cu 20.93

Das in farblosen verfilzten Nadeln anfallende Ammoniumsalz des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins zerfällt leicht wieder in seine Bestandteile und ist daher an der Luft ausserordentlich flüchtig, so dass keine Analyse ausgeführt werden konnte.

Versuche, das freie Isonitramin selbst zu isolieren, führten zu keinem Erfolg. Bei Zimmertemperatur tritt schon nach kurzem Stehen der ätherischen Lösung eine Zersetzung unter Erwärmung ein, die mit einer intensiven Blaufärbung (Bildung von 2-Nitroso-isobutan) verbunden ist und sich bei Versuchen zur Abdestillation des Äthers fast explosionsartig steigerte. Für die Bildung des 2-Nitroso-isobutans spricht weiterhin die Tatsache, dass bei der Abdestillation des Äthers die blaue Substanz mit diesem übergeht und praktisch kein Destillationsrückstand verbleibt.

5. Reduktion des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins
(Substanz A)

3.2 g der Substanz A (= 11.0 mMol) wurden in einem 250 ccm-Kolben mit wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Anschliessend machte man die Lösung mit starker Natronlauge alkalisch und versetzte sie mit 30 g der Legierung nach Devarda. Die gebildeten Basen wurden dann mittels einer für die Ammoniakdestillation gebräuchlichen Apparatur in vorgelegte verdünnte Salzsäure übergetrieben. Nach beendeter Reduktion wird das saure Destillat im Vakuum zur Trockne eingedampft und danach mit Äthanol, dem etwas Äther zugesetzt ist, ausgezogen. Hierbei blieben 471 mg Ammoniumchlorid (= 8.8 mMol) ungelöst zurück.

Die alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen das t-Butylammoniumchlorid in einer Menge von 868 mg (= 8.0 mMol).

6. Versuch zur quantitativen Isolierung des Magnesiumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (Substanz A)

Um das gebildete Magnesiumsalz des Isonitramins in möglichst hoher Ausbeute ohne allzu starke Störung durch Nebenprodukte isolieren zu können, wurde in einem gesonderten Versuch etwas über ein Mol der Grignardverbindung auf ein Mol Nitrosylchlorid eingesetzt:

Zu einer Lösung von 21.0 g Nitrosylchlorid (= 0.321 Mol) in 200 ccm abs. Äther wird unter den in 2 b beschriebenen Bedingungen eine Lösung von t-Butylmagnesiumchlorid zugetropft. Nach Zugabe eines Äquivalents färbt sich die Reaktionslösung grün. Unterbricht man hier die Reaktion und hydrolysiert, so reagiert die wässrige Schicht neutral, und es scheidet sich noch kein Magnesiumsalz ab. Wird jedoch über das erste Äquivalent hinaus nur eine geringe Menge weiteres t-Butylmagnesiumchlorid zugegeben, so entfärbt sich die Lösung alsbald und wird durch zunehmende Ausscheidung von Salzen zähflüssig. Hydrolysiert man an diesem Punkt (insgesamt sind hier 39.0 g = 0.334 Mol t-Butylmagnesiumchlorid zugegeben worden) mit 100 ccm Wasser, so zeigt die sich abscheidende klare wässrige Schicht schwach alkalische Reaktion, während sich nach längerem Schütteln in der ätherischen Phase das Magnesiumsalz des Isonitramins abscheidet und in einer Ausbeute von 11.8 g (= 0.04 Mol = 50% d. Th., bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid) abgetrennt werden kann.

Aus der vom Magnesiumsalz befreiten Ätherlösung lassen sich weiterhin durch Abdestillation des Äthers, der intensiv blau gefärbt übergeht, 4.0 g Hexamethyläthan (= 0.035 Mol = 21% d. Th., bezogen auf eingesetzte Grignardverbindung) isolieren, während die Bildung von Isobuten hier nicht nachgewiesen werden konnte.

Aus der oben verbleibenden wässrigen Schicht lässt sich nach Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure noch freies Isonitramin mit Äther extrahieren und daraus durch Einleiten von trockenem Ammoniak-Gas das unter 4 erwähnte Ammoniumsalz des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins in einer Menge von ca. 1 g gewinnen. Die Ausbeute an Isonitramin erhöht sich dadurch auf ca. 55% d. Th., bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid.

7. Die Umsetzung von t-Butyl-magnesiumchlorid mit Äthylnitrit

Zu einer Lösung von 20.7 g Äthylnitrit (= 0.278 Mol) in 100 ccm abs. Äther werden bei einer Reaktionstemperatur von -35 bis -45° unter kräftigem Rühren 60.0 g t-Butyl-magnesiumchlorid (= 0.513 Mol) in ca. 600 ccm Äther innerhalb von 90 Min. zugetropft. Bis zur Zugabe des ersten Äquivalents der Grignardlösung färbt sich die Reaktionslösung blau und schlägt dann in gelb-braun um. Man rührt bei der angegebenen Temperatur noch ca. zwei Stunden weiter und hydrolysiert das Reaktionsprodukt unter Aufrechterhaltung der Aussenkühlung mit ca. 150 ccm Wasser. Die grün gefärbte ätherische Schicht trennt man daraufhin vom gebildeten Magnesiumhydroxydbrei ab, der durch kräftiges Schütteln mit jeweils 80 ccm Äther noch dreimal nachgewaschen wird. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 5n Salzsäure wie in Versuch 2b beschrieben von den basischen Stoffen befreit. Aus der salzsauren Lösung lassen sich nach Eindampfen im Vakuum 9 g eines Chlorhydratgemisches isolieren, das nach Umkristallisation aus trockenem Essigester bei 136° schmilzt. Die Analysendaten sprechen für das Vorliegen eines Mischpräparates aus 60% Di- und 40% Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid.

3.159 mg Substanz,	5.479 mg CO ₂ ;	3.140 mg H ₂ O	
4.532 mg Substanz,	0.375 ccm N ₂ bei 24° und 723 Torr		
164.3 mg Substanz,	10.69 ccm 0.1n AgNO ₃	= 37.90 mg Cl	
C ₈ H ₁₉ NO·HCl (181.7)	} 60 : 40	Ber. C 47.03 H 10.49 N 9.08 Cl 22.90	
C ₄ H ₁₁ NO·HCl (125.6)		Gef. C 47.33 H 11.12 N 9.05 Cl 23.07	

Auf Grund dieser Zusammensetzung enthält das Rohprodukt 21.0% des eingesetzten Nitritstickstoffs, und die Ausbeute an Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid beträgt 11% d. Th.. Sie kann jedoch wegen der fehlenden Trennungsmöglichkeit der beiden Salze nicht präparativ für die Reindarstellung des Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids ausgewertet werden.

Aus der von den Basen befreiten Ätherlösung lassen sich bei Aufarbeitung wie in Versuch 2b 19 g Isobutylendibromid (= 0.088 Mol = 17% d. Th.) und 10 g Hexamethyläthan (= 0.088 Mol = 34% d. Th., jeweils auf eingesetztes t-Butylmagnesiumchlorid bezogen) isolieren.

Der verbleibende Magnesiumhydroxydbrei wird unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit je 100 ccm Äther dreimal extrahiert. Aus der ätherischen Schicht kann man nach Vorschrift 4) 7 g des Ammoniumsalzes des N-Nitroso-N-t-butylhydroxylamins (= 0.0518 Mol = 37% d. Th. in Bezug auf eingesetztes Äthylnitrit) gewinnen.

Die Zusammenfassung der beschriebenen Reaktionsprodukte führt zu der folgenden Stoffbilanz:

Reaktionsprodukt	Mol	enthält in % des eingesetzten	
		Stickstoffs	tert.-Butyls
Chlorhydratgemisch	0.0582	21.0	17.2
Ammonium-isonitramid	0.0518	37.3	10.0
Isobutylendibromid	0.088	-	17.0
Hexamethyläthan	0.088	-	34.4
Gesamtausbeute		58.3	78.6

Die Reaktion kann auch mit Isoamylnitrit an Stelle des Äthylnitrits durchgeführt werden, wobei sich keine Abweichungen in den Reaktionsprodukten und ihren Ausbeuten ergeben.

8. Die Darstellung von 2-Nitro-isobutan

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, werden 20 g t-Butylamin (= 0.274 Mol), gelöst in 50 ccm Methylenchlorid, vorgelegt. Unter intensiver Eiskühlung tropft man 137 ccm 40proz. Peressigsäurelösung (= 0.87 Mol) im Verlauf von zwei Stunden langsam zu. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig und die Lösung färbt sich tief blau. Nach vollendeter Zugabe des Oxydationsmittels rührt man unter Aufrechterhaltung der Kühlung noch zwei Stunden weiter und überlässt dann das Reaktionsgemisch sich selbst.

Nach zwei Tagen, in denen eine vollständige Entfärbung der Lösung eintritt, zeigt eine Überschlagentitration den Verbrauch von 0.355 Mol Peressigsäure an, das sind 65% der zur Überführung in die Nitroverbindung erforderlichen Menge. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz unter Eis-Kochsalzkühlung mit einer aus 100 g festem Natriumhydroxyd hergestellten konzentrierten Lauge vorsichtig neutralisiert und alkalisch gemacht (starkes Schäumen). Man extrahiert anschliessend erschöpfend mit Äther, wäscht die ätherische Schicht zur Entfernung des nicht umgesetzten t-Butylamins mit verdünnter Salzsäure und trocknet nach gründ-

lichem Waschen mit Wasser die eventuell wieder leicht bläulich gefärbte Ätherlösung mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird über eine Widmerspirale abdestilliert, wobei die bläuliche Färbung mit übergeht. Es hinterbleibt ein Rückstand, der bei der Destillation den in der Literatur angegebenen Sdp. des 2-Nitro-isobutans von 125-126° zeigt; Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.4015$ (Lit.: 1.4015).

Die Ausbeute beträgt 8.0 g (= 0.0775 Mol = 28.3% d. Th. in Bezug auf eingesetztes t-Butylamin) und konnte weder durch eine zeitlich länger andauernde Einwirkung der Peressigsäure auf t-Butylamin noch durch Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 50° wesentlich erhöht werden.

9. Die Darstellung von Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid aus t-Butyl-magnesiumchlorid und 2-Nitro-isobutan

21.0 g 2-Nitro-isobutan (= 0.204 Mol), gelöst in 100 ccm abs. Äther, werden mit 59 g t-Butyl-magnesiumchlorid (= 0.505 Mol) nach Vorschrift 2b umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 9.8 g reines Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 0.054 Mol) vom Schmp. 158°, das sind 26.4% d. Th. in Bezug auf eingesetztes 2-Nitro-isobutan.

10. Die Darstellung von Di-t-butylamin

Abgesehen von der Reduktion des relativ kostbaren reinen Di-t-butylhydroxylamins, liefert die folgende Vorschrift die günstigsten Ausbeuteverhältnisse zur Gewinnung von Di-t-butylamin:

Man stellt aus Äthyl- oder Isoamylnitrit und t-Butyl-magnesiumchlorid nach Vorschrift 7 in mehreren Ansätzen eine grössere Menge des beschriebenen Gemisches von Mono- und Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid her. 25 g dieses Gemisches werden in einem 500 ccm-Zweihalskolben, der mit Rührer und Rückflusskühler versehen ist, in 200 ccm 2n Salzsäure gelöst. Man reduziert mit 15 g Zinn bei mässiger Erwärmung bis gerade Wasserstoffentwicklung erfolgt. Nach Auflösung des Zinns wird zum Sieden erhitzt. Die Reduktionsdauer beträgt insgesamt 12 Stunden.

Anschliessend wird die Lösung mit Wasser auf ca. 400 ccm verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat dampft man im Vakuum zur Trockne ein, nimmt die zurückbleibenden Salze bis zur Lösung mit Wasser auf und überführt die Lösung in einen Scheidetrichter. Unter Kühlung versetzt man mit so vielem festem Natriumhydroxyd, dass eine konzentrierte Lauge entsteht, auf der sich das Amingemisch, das bei unvollständiger Reduktion durch

2-Nitroso-isobutan blau gefärbt ist, abscheidet. Die Aminschiicht wird abgetrennt und mit festem Kaliumhydroxyd über Nacht getrocknet. Die hiervon abdekantierte Flüssigkeit erhitzt man unter Rückflusskühlung mehrere Stunden über festem Bariumoxyd zum Sieden und schliesst direkt die Destillation an. Hierbei zerfällt das Amingemisch in folgende Fraktionen:

<u>Fraktion</u>	<u>Sdp. (715 Torr)</u>	<u>Menge</u>
I	35-52°	4.5 g
II	52-114°	0.8 g
III	114-117.5°	5.0 g

Mit der Fraktion I geht das eventuell noch vorhandene 2-Nitroso-isobutan bereits vollständig über. In der Hauptmenge besteht diese Fraktion aus Mono-t-butylamin, das durch Überführung in das bei 136° schmelzende N-Benzoyl-t-butylamin identifiziert wurde.

Die Fraktion III stellt das gesuchte Di-t-butylamin dar, das somit in einer Ausbeute von 47% d. Th. aus dem eingesetzten Salzgemisch, bzw. 5.0% d. Th. aus dem eingesetzten Äthyl- oder Isoamylnitrit entstanden ist:

3.038 mg Substanz,	8.274 mg CO ₂ ;	4.040 mg H ₂ O
3.717 mg Substanz,	0.364 ccm N ₂ bei 22° und 732 Torr	
C ₈ H ₁₉ N (129.2)	Ber. C 74.34 H 14.82 N 10.84	
	Gef. C 74.33 H 14.88 N 10.94	

Zur Bestätigung dieser Analysenergebnisse wurden das Hydrochlorid und das Oxalat des Di-t-butylamins dargestellt:

Das Hydrochlorid entsteht bei der Fällung der ätherischen Lösung des Di-t-butylamins mit ätherischer Salzsäure und kann aus Alkohol-Äther umgefällt werden. Es schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

118.0 mg Substanz,	7.20 ccm 0.1n AgNO ₃ = 25.53 mg Cl
C ₈ H ₁₉ N·HCl (165.7)	Ber. Cl 21.40 Gef. 21.64

Zur Darstellung des Oxalats werden 0.744 g Di-t-butylamin in abs. Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure versetzt. Das Oxalat fällt sofort aus und kann aus abs. Äthanol umkristallisiert werden. Die farblosen, seidigen Nadeln zeigen einen Schmp. von 249° (unter Zers.) und wurden in einer Ausbeute von 1.1 g = 87% d. Th. erhalten.

3.969 mg Substanz, 7.990 mg CO ₂ ; 3.590 mg H ₂ O	
5.134 mg Substanz, 0.307 ccm N ₂ bei 23° und 722 Torr	
143.3 mg Substanz, 13.20 ccm 0.1n KMnO ₄ = 59.42 mg C ₂ H ₂ O ₄	
C ₈ H ₁₉ N·C ₂ H ₂ O ₄	Ber. C 54.77 H 9.66 N 6.39 C ₂ H ₂ O ₄ 41.06
(219.3)	Gef. C 54.94 H 10.12 N 6.55 C ₂ H ₂ O ₄ 41.47

11. Zur Darstellung von t-Butylchloramin

Das bisher noch nicht als Reinsubstanz beschriebene t-Butylchloramin erhält man nach der Vorschrift von F. KLAGES und G. NOBER⁵ aus der dort beschriebenen ätherischen Lösung nach Abdampfung des Äthers und Vakuumdestillation des Rückstandes. Das als gelbliches Öl übergehende t-Butylchloramin zeigt einen Sdp. von 73° bei 43 Torr; die Ausbeute beträgt 58% d. Th. in Bezug auf eingesetztes t-Butylamin.

202.0 mg Substanz, 6.25 ccm 0.1n Na ₂ S ₂ O ₃ = 65.71 mg Cl	
C ₄ H ₉ ONCl (107.6)	Ber. Cl 32.95 Gef. Cl 33.29

12. Die Umsetzung von t-Butylchloramin mit t-Butyl-lithium

Zu einer nach Vorschrift 2a aus 4 g Lithium (= 0.576 g-Atome) und 23.0 g t-Butylchlorid (= 0.25 Mol) hergestellten Lösung von 14.4 g t-Butyl-lithium (= 0.225 Mol) in Äther tropfte man innerhalb von 30 Min. unter Rühren bei einer Innentemperatur von -35 bis -40° eine Lösung von 24.0 g t-Butylchloramin (= 0.225 Mol) in 50 ccm abs. Äther und rührte noch 1 1/2 Stunden weiter. Anschliessend folgte die Aufarbeitung durch Zugabe von 100 ccm Wasser unter Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur. Aus der entstandenen ätherischen Schicht wurden die Basen durch mehrmaliges Schütteln mit wenig 5n Salzsäure extrahiert und diese sauren Auszüge im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibenden Hydrochloride zersetzten wir mit wenig konzentrierter Natronlauge, trennten die entstandene Aminschiebt unter Verwendung von höchstens 10 ccm Äther ab und destillierten nach Trocknung mit Kaliumhydroxyd an einer Widmerspirale. Hierbei fiel nur eine von 33 bis 55° siedende ätherhaltige Fraktion an, während der Rückstand von ca. 0.5 ccm bis 160° nicht zur Destillation gebracht werden konnte. Aus dem Destillat wurden durch Fällung mit ätherischer Salzsäure 4.1 g Mono-t-butylamin-hydrochlorid (= 0.038 Mol = 16.8% d. Th. in Bezug auf eingesetztes t-Butylchloramin) erhalten und durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

13. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Di-t-butylamins

Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des nach Vorschrift 10 erhaltenen Di-t-butylamins erfolgte durch Aufnahme der Titrationskurve und graphische Ermittlung des pH-Wertes der zu 50,0% neutralisierten Lösung, der gemäss der Definition der Dissoziationskonstanten gleich dem pK-Wert des zu vermessenden Ammoniumions ist.

Die Ausführung der Titration erfolgte in einem Becherglas, welches zur Wärmeisolation in ein Wasserbad gestellt wurde. In das Becherglas tauchten ein Rührer, ein Thermometer, sowie zur Messung der Potentialwerte eine Einstab-Kalomel-Glaselektrode, die mit einem direktanzeigenden pH-Messverstärker verbunden war.

Zur Titration gelangte eine ca. 0.01 n Lösung des Di-t-butylamins in durch 10 Min. langes Kochen von Kohlensäure befreitem Wasser. Nach Einstellung der Temperatur der Lösung auf 25° wurde mit 1 n Salzsäure unter Verwendung einer Mikrobürette titriert und die sich dabei einstellenden pH-Werte mit Hilfe des direktanzeigenden pH-Messverstärkers abgelesen.

Tabelle I Titration von Di-t-butylamin (ca. 0.2 g Di-t-butylamin in 100 ccm Wasser bei 25°)			
ccm 1 n HCl	pH	ccm 1 n HCl	pH
0.00	11.59	0.58	7.00
0.24	11.30	0.60	3.73
0.36	11.18	0.62	3.30
0.48	10.79	0.68	2.88
0.53	10.45	0.94	2.40
0.56	9.89	1.22	2.25

Die sich aus der graphischen Auftragung der erhaltenen pH-Werte gegen die ccm-Anzahl zugegebener 1 n Salzsäure ergebende Titrationskurve erlaubte eine relativ gute Bestimmung des Wendepunktes und damit eine recht genaue Ermittlung des pH-Wertes bzw. des mit ihm identischen pK_S-Wertes des Di-t-butylammoniumions. Aus der angegebenen Messreihe ergab sich hierfür der Wert von 11.21, der in einer zweiten Messreihe mit dem Wert von 11.23 bestätigt werden konnte. Aus dem Mittelwert von 11.22 errechnet sich durch Subtraktion vom pK_S-Wert des Wassers bei 25° (= 13.90) für das Di-t-butylamin ein pK_B-Wert von 2.68, der einem K_B-Wert von $2.09 \cdot 10^{-3}$ entspricht.

Die Genauigkeit der Bestimmung ergab sich aus der Vermessung bekannter Dissoziationskonstanten anderer Amine zu ± 0.05 pK-Einheiten.

14. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Borfluorid-ätherat

Um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei der Reaktion auszuschliessen arbeitete man in folgender Apparatur:

Ein durch eine Glasfritte (G 4) abgeteiltes, senkrecht stehendes Rohr von ca. 3 cm Durchmesser wurde unterhalb der Fritte durch einen Schliff mit einem Rundkolben verbunden; ferner konnte man (ebenfalls unterhalb der Fritte) durch einen seitlichen Ansatz entweder Stickstoff einblasen oder die auf der Fritte befindliche Flüssigkeit absaugen. In diese durch Ausflämmen sorgfältig getrocknete Apparatur wurde unter Einblasen von Stickstoff auf die Fritte nacheinander je eine Lösung von 1.0 ccm = 0.744 g Di-t-butylamin (= 5.78 mMol) in 30 ccm abs. Äther und 0.82 g frisch destilliertes Borfluorid-ätherat (= 5.78 mMol) in 20 ccm abs. Äther gelöst zugetropft. Der die Fritte von unten durchsetzende Stickstoffstrom verhinderte einerseits ein Absaugen des sich sofort abscheidenden Niederschlages und bewirkte andererseits eine kräftige Durchmischung des Reaktionsansatzes. Nach etwa 15 Min. wurde das Lösungsmittel abgesaugt und mit etwas abs. Äther nachgewaschen. Die Trocknung des nunmehr luftunempfindlichen Niederschlages konnte im Vakuumexsiccator vorgenommen werden.

Die Fluorbestimmung dieses Produktes erfolgte nach Aufschluss mit Natriumperoxyd in der Parrbombe nach der Methode von H. ZEPPELIN^{2,3} durch Titration mit Zirkonylchloridlösung gegen Natriumalizarinsulfonat als Indikator. Hierbei stellte sich heraus, dass zur Titereinstellung der Zirkonylchloridlösung der Standardfluoridlösung die gleiche Menge Natriumperoxyd, wie beim Parrbombenaufschluss verwandt, zugesetzt und beide Lösungen entsprechend zur Titration vorbereitet werden mussten.

$C_8H_{19}N \cdot HBF_4$ (217.1) Ber. F 35.01 Gef. F 34.96; 34.90

Das auf Grund dieser Analyse als Fluoborat des Di-t-butylamins anzusprechende Reaktionsprodukt entstand in einer Menge von 0.625 g (= 2.88 mMol = 50.0% d. Th. in Bezug auf eingesetztes Di-t-butylamin) und zeigte einen Schmp. von 226° (unter Zersetzung).

Aus der ätherischen Lösung des Reaktionsansatzes hinterblieb nach Entfernung des Äthers ein sirupöser Rückstand, der nicht näher untersucht wurde.

15. Versuch der Umsetzung von Di-t-butylamin mit Trimethylboran

In eine an eine Hochvakuumapparatur angeschlossene Falle werden 263 mg Di-t-butylamin (= 2.04 mMol) 7.0 mMol gasförmiges Trimethylboran, das in dem Vorratsgefäß bei Raumtemperatur einen Druck von 211.5 Torr zeigte, durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert. Die gegen die übrige Apparatur abgeschlossene Falle liess man anschliessend sich bis auf Raumtemperatur erwärmen und kühlte sie danach wieder bis auf -78° ab. Bei dieser Temperatur wurde das überschüssige Trimethylboran in das gleiche Vorratsgefäß mittels Kühlung durch flüssige Luft zurückkondensiert. Sein Druck bei Raumtemperatur ergab sich wiederum zu 211.0 Torr; es war also unter den Versuchsbedingungen kein Trimethylboran vom Di-t-butylamin aufgenommen worden.

16. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Methyljodid

Ein Gemisch von 1.97 g Di-t-butylamin (= 15.24 mMol) und 2.16 g Methyljodid (= 15.24 mMol) wurden ohne Lösungsmittel in einem Einschlussrohr bei Raumtemperatur im Dunkeln $5\frac{1}{2}$ Monate lang sich selbst überlassen. Die Aufarbeitung geschah zunächst durch Abdestillation der bei -80° im Hochvakuum flüchtigen Substanzen. Das hierbei zurückbleibende Kristallisat zeigte noch einen deutlichen Amingeruch und wurde daher gründlich mit abs. Äther gewaschen. Es hinterblieben 3.75 g des kristallisierten Produktes, dessen Gehalt an Jodionen zu 46.00% bestimmt wurde, was einem Umsatz von 89.2% d. Th. in Bezug auf eingesetztes Methyljodid entspricht.

Aus dem oben erhaltenen Waschäther liessen sich durch Fällung mit ätherischer Salzsäure 147.4 mg Di-t-butylamin-hydrochlorid isolieren und durch Mischschmelzpunkt identifizieren. Diese Menge entspricht 54.3% des erwarteten nicht umgesetzten Di-t-butylamins, wenn man annimmt, dass pro Mol entstandener Jodionen ein Mol Di-t-butylamin in Reaktion getreten ist.

Das erhaltene Jodidgemisch wurde zur einfacheren Abtrennung des entstandenen quartären Ammoniumsalzes in die Chloride überführt. Hierzu erfolgte zunächst eine Lösung des Produktes in Wasser mit anschliessender Ausfällung der Jodionen durch eine Silberacetatlösung und nachfolgende Fällung der überschüssigen Silberionen durch verdünnte Salzsäure. Die Lösung wurde vom Silberhalogenniederschlag abfiltriert und das salzsaure Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem so erhaltenen Gemisch von quartären Ammoniumchloriden und den Hydrochloriden der minder alkylierten Basen wurden zunächst die letzteren durch Zusatz von verdünnter Natronlauge freigesetzt und mit Äther erschöpfend extrahiert und aus der ätherischen Lösung nach Trocknung

mit Kaliumhydroxyd durch ätherische Salzsäure wieder in die Hydrochloride übergeführt. Hierbei fiel als einziges Produkt 1.45 g reines Di-t-butylamin-hydrochlorid (= 8.75 Mol) an, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte und in einer Ausbeute von 64,5% d. Th. in Bezug auf umgesetztes Methyljodid entstanden war.

Die bei der Ätherextraktion verbliebene wässrig-alkalische Schicht enthielt die quartären Ammoniumsalze; sie wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die Extraktion des Salzrückstandes mit abs. Äthanol lieferte eine Lösung, aus der mittels abs. Äther 351 mg (= 2.37 mMol) eines nur durch wenig Natriumchlorid verunreinigten quartären Ammoniumsalzes der Summenformel $C_7H_{18}NCl$ vom Schmp. 257° (unter Zersetzung) gefällt werden konnte. Der Hofmann-Abbau dieser Substanz durch trockenes Erhitzen mit Natriumhydroxyd lieferte ein gasförmiges Amin, das in Äther aufgefangen und durch Mischschmelzpunkt seines Pikrats (216°) als Trimethylamin identifiziert wurde. Die Ausbeute an dem hierdurch als t-Butyl-trimethylammoniumchlorid erwiesenen quartären Salz betrug 17.5% in Bezug auf das umgesetzte Methyljodid.

Die anfangs im Hochvakuum bei -80° abdestillierten Substanzen wurden in Methylenchlorid als Solvens mit Brom behandelt. Bei der fraktionierten Destillation des durch Schütteln mit Natriumsulfatlösung vom überschüssigen Brom befreiten Ansatzes fielen 880 mg Isobutylendibromid (= 4.08 mMol) vom Sdp. 148° an. Das entspricht einer Ausbeute von 30% in Bezug auf umgesetztes Di-t-butylamin.

17. Die Umsetzung von Di-t-butylamin mit Phenylisocyanat

Bei Raumtemperatur wurden äquimolare Mengen von Di-t-butylamin und Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel miteinander vermischt, wobei unter schwachem Erwärmen Reaktion eintrat. Nach dessen Abklingen kristallisierte der Ansatz in einem Eisbad innerhalb kurzer Zeit durch. Bei dem Versuch, die Substanz aus Petroläther umzukristallisieren, trat ein intensiver Geruch nach Phenylisocyanat auf, und es erfolgte beim Abkühlen und längerem Reiben mit dem Glasstab eine geringe Abscheidung von Diphenylharnstoff, der durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. In anderen Lösungsmitteln erwies sich die Substanz als zu leicht löslich, um eine Reinigung durchführen zu können.

Das Reaktionsprodukt zeigte nach dem Abpressen auf dem Tonteller einen Schmp. von 45° und die folgenden Analysendaten, die keine vernünftige Deutung seiner Konstitution zuliessen:

3.308 mg Substanz, 7.750 mg CO_2 ; 2.370 mg H_2O

3.769 mg Substanz, 0.367 ccm N_2 bei 23° und 725 Torr

Gef. C 63.93 H 8.02 N 10.71

Atomverhältnis: C : H : N : O = 13.92 : 20.82 : 2.00 : 2.84

18. Die Darstellung von Derivaten des Di-t-butylamins

a) N-Nitroso-di-t-butylamin

0.744 g Di-t-butylamin (= 5.75 mMol) wurden in 20 ccm abs. Äther gelöst und bei -20° mit einer Lösung von 0.19 g Nitrosylchlorid (= 2.89 mMol) in Äther versetzt. Es fiel sofort das Hydrochlorid der nicht nitrosierten Hälfte des Di-t-butylamins aus, das abgesaugt und in einer Menge von 471 mg (= 2.84 mMol = 49.4%) isoliert werden konnte.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand destillierte im Vakuum bei einer Badtemperatur von 180° ab, wobei die übergegangene gelbe Flüssigkeit in der gekühlten Vorlage alsbald erstarrte. Die fast farblosen Kristalle zeigten einen Schmp. von 29° und wurden in einer Menge von 104 mg (= 0.66 mMol = 22.8% d. Th.) in Bezug auf eingesetztes Nitrosylchlorid erhalten.

2.882 mg Substanz, 0.460 ccm N_2 bei 23° und 722 Torr

$C_8H_{18}N_2O$ (158.2) Ber. N 17.70 Gef. N 17.29

b) Di-t-butylchloramin

Durch Einleiten von Chlor in 41 ccm eisgekühlte 2n Natronlauge bis zur beginnenden Kristallabscheidung wurde eine Natriumhypochloritlösung dargestellt, in die wir unter weiterer Kühlung 4.0 ccm = 2.98 g Di-t-butylamin (= 23.0 mMol) langsam unter kräftigem Schütteln eintropften. Man extrahierte die Lösung sofort dreimal mit je 20 ccm Äther und trocknete die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat. Nach Abdestillation des Lösungsmittels ging die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit bei 22 Torr zwischen 46 und 75° über und konnte bei erneuter Destillation in zwei Fraktionen getrennt werden:

<u>Fraktion</u>	<u>Sdp.</u>	<u>Torr</u>	<u>Menge</u>
I	51°	22	542 mg
II	$67-68^{\circ}$	20	636 mg

Die Chlorbestimmung durch jodometrische Titration, sowie nach Aufschluss in der Parrbombe durch Titration mit 0.1 n Silbernitratlösung, ergab übereinstimmende Werte, die für das Vorliegen von Mono-t-butylchloramin (Fraktion I) und Di-t-butylchloramin (Fraktion II) sprechen:

Fraktion I: C_4H_9ONCl (107.6) Ber. Cl 32.95 Gef. Cl 33.77; 33.57
 Fraktion II: $C_8H_{18}NCl$ (163.7) Ber. Cl 21.66 Gef. Cl 21.61; 21.80

19. Versuch zur Darstellung von Tetra-t-butylhydrazin

560.8 mg Di-t-butylchloramin (= 3.43 mMol) wurden in ca. 40 ccm abs. Äther gelöst, unter Stickstoff mit ca. 2 g frisch gefälltem metallischem Silber versetzt und 6 Stunden lang geschüttelt. Die Lösung wurde danach filtriert und das Filtrat mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es schieden sich hierbei 211.2 mg reines Di-t-butylamin-hydrochlorid (= 1.27 mMol) ab, das sind 37.2% d. Th., bezogen auf eingesetztes Di-t-butylchloramin.

Die verbleibende ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ein flüssiger Rückstand von 187.4 mg erwies sich als chlor- und stickstoffhaltig und destillierte bei 12 Torr und ca. 80° unter Zersetzung.

20. Die Darstellung von Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid

Das für die nachstehenden Versuche benötigte Mono-t-butylhydroxylamin wurde nach folgender Vorschrift dargestellt:

In einem dreifach tubulierten Schliffkolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr, wurden eine Lösung von 73.4 g t-Butyl-magnesiumchlorid (= 0.628 Mol) in Äther vorgelegt und zu dieser bei einer Innentemperatur von -30° eine ätherische Lösung von 18.4 g Nitrosylchlorid (= 0.282 Mol) getropft. Die weitere Behandlung und Aufarbeitung des Ansatzes entsprach der unter 2a gegebenen Vorschrift. Hierbei konnten 6.5 g Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 0.052 Mol = 18.4% d. Th. in Bezug auf eingesetztes Nitrosylchlorid) vom Schmp. 178° gewonnen werden.

116.4 mg Substanz, 9.33 ccm 0.1n AgNO_3 = 33.08 mg Cl

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}\cdot\text{HCl}$ (125.6) Ber. Cl 28.23 Gef. Cl 28.42

21. Die Darstellung von O,N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin

2.5 g Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 20.0 mMol) werden in 30 ccm trockenem Pyridin gelöst, mit 5.1 g Essigsäureanhydrid (= 50.0 mMol) versetzt und ca. 10 Min. lang unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach der in Vorschrift 3c beschriebenen Aufarbeitung erhält man 2.84 g (= 16.4 mMol) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 102° bei 19 Torr.

2.287 mg Substanz, 4.580 mg CO_2 ; 1.840 mg H_2O

3.723 mg Substanz, 0.293 ccm N_2 bei 24° und 710 Torr

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (173.2)

Ber. C 55.47 H 8.73 N 8.09

Gef. C 55.84 H 9.00 N 8.45

22. Die Darstellung von O,N-Dibenzoyl-N-t-butylhydroxylamin

Bei der Benzoylierung des Mono-t-butylhydroxylamin-hydrochlorids nach Schotten-Baumann in verdünnter Natronlauge erhält man eine Festsubstanz, die sich aus wässrigem Methanol umkristallisieren lässt und einen Schmp. von 97-98° zeigt.

6.689 mg Substanz, 17.629 mg CO₂; 3.920 mg H₂O

3.543 mg Substanz, 0.154 ccm N₂ bei 29° und 723 Torr

C₁₈H₁₉NO₃ (297.4) Ber. C 72.71 H 6.44 N 4.71

Gef. C 71.92 H 6.56 N 4.67

23. Zur Darstellung und Gehaltsbestimmung von Perbenzoesäure

Die in den folgenden Versuchen benötigte Perbenzoesäure wurde nach der Vorschrift von G. BRAUN²⁴ in Methylenchlorid als Lösungsmittel dargestellt und ihr Gehalt jodometrisch bestimmt. Für das Arbeiten in Äthylchlorid als Solvens wurde eine genau definierte Menge der Methylenchloridlösung im Vakuum unter Stickstoff bei Raumtemperatur zur Trockne gedampft und der Rückstand möglichst rasch in Äthylchlorid aufgenommen. Hierbei traten keine Verlust an Oxydationskraft ein.

Da der Gehalt der Perbenzoesäurelösung an unveränderter Benzoesäure bei der unten beschriebenen Berechnung der Gesamtmenge der bei der Oxydationsreaktion entstandenen Benzoesäure stört, wurde er gesondert bestimmt und bei der Berechnung der Ausbeuteverhältnisse mit in Ansatz gebracht.

Zu seiner Bestimmung wurde in dem Perbenzoesäure/Benzoesäure-Gemisch zunächst die erstere durch Schütteln der Methylenchloridlösung nach Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure mittels verdünnter Kaliumjodidlösung zerstört, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat entfärbt und die ebenfalls sich abscheidende Benzoesäure mit Äther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge liefern nach dem Einengen bei der Titration mit 1n Natronlauge gegen Phenolphthalein die Gesamtbenzoesäuremenge, von der der jodometrisch bestimmte Perbenzoesäureanteil in Abzug gebracht wird.

24. Die Oxydation des O-Benzoyl-N,N-di-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure

a) In Methylenchlorid als Lösungsmittel

2.65 g O-Benzoyl-N,N-di-t-butylhydroxylamin (= 10.63 mMol) wurden in 15 ccm Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 3.4 g Perbenzoesäure (= 24.62 mMol), die 5.40 mMol Benzoesäure als Verunreinigung enthielt, in 20 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur erfolgte eine langsame Verfärbung der Lösung nach grün-blau und leichte Erwärmung, so dass mit einem Eisbad gekühlt wurde. Nach Erreichung eines Maximums der Farbvertiefung

erfolgte eine zunehmende Aufhellung innerhalb weniger Stunden. Nach 20stündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur war die Farbe der Lösung hellgelb, eine entnommene Probe zeigte durch jodometrische Bestimmung den Verbrauch von 23.2 mMol Perbenzoesäure an, das sind 4.4 Oxydationsäquivalente pro Mol O-Benzoyl-di-t-butylhydroxylamin.

Zur Aufarbeitung wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserstrahlpumpenvakuum bei Raumtemperatur abdestilliert, während die verbliebenen schwerer flüchtigen Reaktionsprodukte erst im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 40° abgetrieben werden konnten und in einer mit Trockeneis/Tri gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Eine nachfolgende Destillation dieser Fraktion lieferte 1.04 g 2-Nitro-isobutan (= 10.08 mMol = 94.86% d. Th.) vom Sdp. 125°. Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4012$ (Lit.: 1.4015).

Der bei der Hochvakuumdestillation verbliebene, in seiner Hauptmenge aus Benzoesäure bestehende Rückstand wurde mit verdünnter 1n Natronlauge bis zur Lösung aufgenommen und mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus den vereinigten Ätherauszügen destillierte nach Trocknung mit Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels der Rückstand bei 105° und 11 Torr über. Er erwies sich auf Grund seines Brechungsindex als t-Butyl-benzoesäureester: $n_D^{20} = 1.4898$; Vergleichspräparat: 1.4906. Die Ausbeute betrug 1.31 g (= 7.35 mMol = 69.2% d. Th. in Bezug auf eingesetztes O-Benzoyl-di-t-butylhydroxylamin.

Die nach der Ätherextraktion verbliebene wässrig-alkalische Schicht wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Zerstörung der noch enthaltenen Perbenzoesäure mit Kaliumjodid versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung reduziert. Die nachfolgende Extraktion mit Äther lieferte nach Abdampfung des Lösungsmittels 3.94 g Benzoesäure (= 32.26 mMol). Diese entspricht zusammen mit den Benzoylgruppen des Esters 97.5% der gesamten eingesetzten Benzoylverbindungen.

b) In Äthylchlorid als Lösungsmittel

4.23 g O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamin (= 17.0 mMol) wurden im Eisbad in 15 g Äthylchlorid gelöst und mit einer Lösung von 7.05 g Perbenzoesäure (= 51.0 mMol), die 12.03 mMol Benzoesäure als Verunreinigung enthielt, in 25 g Äthylchlorid versetzt. Nach 48stündiger Reaktionszeit bei 0° wurde der Hauptteil des Lösungsmittels abgedampft und der Rest der flüchtigen Produkte wie in Versuch 24a im Hochvakuum abdestilliert. Bei der Fraktionierung des Destillats fielen 874 mg Äthylalkohol an, die durch Überführung in den 3.5-Dinitrobenzoesäureester identifiziert wurden. Dieser Alkohol entstand somit in einer Menge von 19.0 mMol = 2.6% d. Th. in Bezug auf eingesetztes Äthylchlorid.

Als zweite Fraktion erhielten wir 1.68 g 2-Nitro-isobutan (= 16.3 mMol = 96% d. Th.)

Bei der weiteren Aufarbeitung (wie in Versuch 24a) wurden 2.04 g t-Butyl-benzoesäureester (= 11.45 mMol) = 67.3% d. Th.) und 8.3 g Benzoesäure (= 67.96 mMol) isoliert. Diese entspricht zusammen mit den Benzoylgruppen des Esters 99.2% der gesamten eingesetzten Benzoylverbindungen.

25. Die Oxydation des Di-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure

a) In Äthylchlorid als Lösungsmittel

Aus 3.1 g Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 17.06 mMol) setzten wir mit wenig konzentrierter Natronlauge die Base in Freiheit und extrahierten sie dreimal mit je 10 ccm Methylenchlorid. Die vereinigten Auszüge wurden mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abdestillation des Lösungsmittels im leichten Vakuum wurde die Base im Eisbad mit 15 g Äthylchlorid aufgenommen und mit einer Lösung von 7.05 g Perbenzoesäure (= 51.04 mMol), die 11.99 mMol Benzoesäure als Verunreinigung enthielt, in 21.5 g Äthylchlorid versetzt, wobei die Oxydation momentan unter Grünfärbung einsetzte. Die Aufarbeitung nach Vorschrift 24 b erfolgte nach 14stündigem Stehen im Eisschrank. Hierbei konnten die folgenden Reaktionsprodukte isoliert werden:

1.65 g 2-Nitro-isobutan (= 16.0 mMol = 93.7% d. Th.),

1.94 g t-Butyl-benzoesäureester (= 10.88 mMol = 63.7% d. Th.),

6.21 g Benzoesäure (= 50.85 mMol = 80.7% d. Th.); diese enthielt zusammen mit dem oben angegebenen t-Butyl-benzoesäureester 98.0% der eingesetzten Benzoylreste.

0.850 g Äthylalkohol (= 18.5 mMol = 2.75% d. Th., bezogen auf eingesetztes Äthylchlorid).

b) In Methylenchlorid als Lösungsmittel

Aus 2.79 g Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 15.36 mMol) wurden wie in Versuch 25 a die Base in Freiheit gesetzt und in Methylenchlorid als Lösungsmittel überführt. Zu der etwas eingeeengten Lösung gaben wir eine Lösung von 6.3 g Perbenzoesäure (= 45.61 mMol), die 9.49 mMol Benzoesäure als Verunreinigung enthielt, in Methylenchlorid hinzu, so dass das Gesamtvolumen etwa 40 ccm betrug.

Nach 14stündigem Stehen konnte jodometrisch ein Verbrauch von 4.6 Oxydationsäquivalenten pro Mol Di-t-butylhydroxylamin ermittelt werden; die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 24 a. Aus den im Hochvakuum übergehenden leichter flüchtigen Produkten schied sich hier am Boden des Spitzkölbchens ein Wassertropfen ab, von dem die überstehende Flüssigkeit abpipetiert werden konnte. Die Auswage ergab eine Menge von 152 mg Wasser (= 8.44 mMol = 54.9% d. Th.). Der Nachweis des Tropfens als Wasser wurde durch die Blaufärbung von entwässertem Kupfersulfat geführt.

Die vom Wassertropfen befreite Lösung wurde mit Natriumsulfat kurz getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Eine erste Fraktion,

die zwischen 50 und 86° übergang, destillierte bei einer nochmaligen Feindestillation in der Hauptmenge (1.1 g) bei 78-83°. Sie erwies sich bei der Zerewitinoff-Probe als inaktiv; ihr Brechungsindex betrug $n_D^{20} = 1.4598$. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

3.930 mg Substanz, 3.280 mg CO₂; 0.750 mg H₂O
127.0 mg Substanz, 20.80 ccm 0.1n AgNO₃ = 75.47 mg Cl
C₉H₁₀O₅Cl₈ (481.8) Ber. C 22.40 H 2.09 Cl 58.87
 Gef. C 22.78 H 2.14 Cl 58.07

An weiteren Reaktionsprodukten wurden wie früher isoliert:

1.55 g 2-Nitro-isobutan (= 15.03 mMol = 97% d. Th.),
1.76 g t-Butyl-benzoesäureester (= 9.88 mMol = 64.3% d. Th.),
5.45 g Benzoesäure (= 45.12 mMol = 81.9% d. Th.); diese entspricht zusammen mit dem oben angegebenen t-Butyl-benzoesäureester 99.8% der eingesetzten Benzoylgruppen.

c) Im Einschlußrohr mit Äthylchlorid als Lösungsmittel

Die gleichen Reaktionskomponenten wie in Versuch 25a wurden in einem Einschlußrohr unter Stickstoff und Kühlung auf -78° eingeschmolzen. Nach 18stündiger Reaktionszeit bei 0° kühlten wir das Reaktionsgefäß auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, verbanden es durch einen vakuumfesten Gummischlauch mit einer evakuierten Hochvakuumapparatur und brachen es erst dann an der Einschmelzstelle auf. Nach Auftauen auf -30° (Badtemperatur) wurde das als Lösungsmittel verwandte Äthylchlorid in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abdestilliert. Hierbei hätte eventuell entstandenes Isobuten übergehen müssen. Das Destillat lieferte jedoch nach Versetzen mit einer Bromlösung in Methylenchlorid keine Spur höher siedender Produkte.

Die weitere Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie in Versuch 25a und führte zu den gleichen Umsetzungsprodukten.

26. Versuch der Oxydation des O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamins mit Perbenzoesäure

1.5 g O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin (= 8.9 mMol) wurden mit 2.45 g Perbenzoesäure (= 17.8 mMol) in 30 ccm Methylenchlorid versetzt und bei Raumtemperatur sich selbst überlassen.

Der Rückgang der Oxydationswirkung der Lösung wurde in Abhängigkeit von der Zeit durch entnommene Proben jodometrisch bestimmt:

Stunden	24	50	74	100	7 Tage
Perbenzoesäure- gehalt in mMol	17.7	17.5	17.2	16.8	16.1

Eine reine Perbenzoesäure gleicher Konzentration ergab unter den gleichen Bedingungen eine entsprechende Abnahme der Oxydationskraft. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes nach 7 Tagen konnte das eingesetzte O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin zu 92% unverändert zurückgehalten werden.

27. Die Oxydation des Gemisches aus 50% O-Acetyl-N,N-di-t-butylhydroxylamin und 50% O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin mit Perbenzoesäure

An Stelle des noch nicht bekannten reinen O-Acetyl-N, N-di-t-butylhydroxylamins wurde sein in Versuch 3c beschriebenes 50proz. Gemisch mit O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin der Oxydation mit Perbenzoesäure unterworfen, nachdem sich in Versuch 26 herausgestellt hatte, dass die O, N-Diacetylverbindung gegen dieses Oxydationsmittel unempfindlich ist:

1.44 g des in Versuch 3c beschriebenen Gemisches der O-Acetyl-hydroxylaminbasen, das 3.85 mMol des zu untersuchenden O-Acetyl-N, N-di-t-butylhydroxylamins enthält, wurden mit einer Lösung von 2.65 g Perbenzoesäure (≈ 19.19 mMol), die 10.70 mMol Benzoesäure als Verunreinigung enthielt, in 30 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde wie früher das Lösungsmittel im leichten Vakuum abdestilliert und anschliessend die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte bei einer Badtemperatur von 40° im Hochvakuum übergetrieben. Diese Fraktion zeigte einen charakteristischen Geruch nach Essigsäure, deren Menge sich durch Titration mit 0.1n Natronlauge zu 152.7 mg ($= 2.54$ mMol $= 66.1\%$ d. Th.) ergab.

Aus der Titrationslösung liess sich durch Extraktion mit Äther und nachfolgender Destillation 367 mg 2-Nitro-isobutan ($= 3.56$ mMol $= 92.6\%$ d. Th.) isolieren.

Der nach der Hochvakuumdestillation bei 40° verbliebene Rückstand wurde nach Vorschrift 23a aufgearbeitet. Hierbei fielen an:

1. Ein bei 110° und 15 Torr übergehendes und durch Destillation nicht trennbares Gemisch von t-Butyl-benzoesäureester (durch die bei der alkalischen Verseifung entstehende Benzoesäure identifiziert) und O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamin, das auf Grund seines Siedepunktes an dieser Stelle erscheinen musste. Unter der Annahme, dass seine Ausbeute bei seiner Indifferenz gegen das Oxydationsmittel praktisch quantitativ ist, errechnet sich aus der Differenz

des Gesamtgewichtes der Fraktion (1.14 g) und des in dem Ausgangsgemisch eingesetzten O, N-Diacetyl-N-t-butylhydroxylamins (0.72 g) eine Ausbeute an t-Butyl-benzoesäureester von 420 mg (= 2.36 mMol = 61.3% d. Th.).

2. 3.3 g Benzoesäure (= 26.64 mMol = 91.2% d. Th.). Diese enthielt zusammen mit dem errechneten t-Butylbenzoesäureester 99.1% der eingesetzten Benzoylreste.

28. Die Oxydation des Di-t-butylhydroxylamins mit Peressigsäure

Aus 1.75 g Di-t-butylhydroxylamin-hydrochlorid (= 9.63 mMol) wurde wie in Versuch 25 b die Base in Freiheit gesetzt und in Methylenchlorid aufgenommen. Zu dieser Lösung setzten wir 5.5 ccm einer 40proz. Peressigsäure (= 28.9 mMol) langsam unter Eiskühlung zu. Nach 18stündigem Stehen im Eisschrank erfolgte die Aufarbeitung durch Neutralisation der Reaktionslösung mit 1 n Natronlauge und erschöpfender Extraktion mit Äther. Die vereinigten Extrakte wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation konnten 974 mg 2-Nitro-isobutan (= 9.45 mMol = 98.1% d. Th.) isoliert werden.

29. Die Oxydation des O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamins mit Peressigsäure

1.88 g O-Benzoyl-N, N-di-t-butylhydroxylamin (= 7.55 mMol) wurden in 35 ccm Methylenchlorid gelöst und mit 3.6 ccm einer 40proz. Peressigsäure (= 19.0 mMol) versetzt. Die Reaktion sprang nach kurzer Zeit unter Blaufärbung an, so dass gekühlt werden musste. Nach 48stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde wie in Versuch 28 aufgearbeitet. Aus den ätherischen Extrakten liessen sich 766 mg 2-Nitro-isobutan (= 7.42 mMol = 98.5% d. Th.) isolieren.

Aus der bei der Ätherextraktion verbliebenen wässrig-alkalischen Schicht (vgl. Versuch 28) konnten nach Ansäuerung durch Extraktion mit Äther 902.4 mg Benzoesäure (= 7.49 mMol = 99.5% d. Th.) isoliert werden. Eine Esterbildung konnte jedoch hier, wie auch in Versuch 28, nicht nachgewiesen werden.

30. Die Darstellung des O-Benzoyl-N-N-phthalylhydroxylamins

In Vereinfachung der Vorschrift von D. S. PRATT und H. D. GIBBS²⁵ wurden 44.0 g N, N-Phthalylhydroxylamin (Phthaloxim) = 0.27 Mol mit 38.0 g Benzoylchlorid (= 0.27 Mol) in Pyridin als Reaktionsmedium ohne äussere Erwärmung

bis zum Abklingen der Reaktion benzoyliert. Hierbei entstanden 42 g O-Benzoyl-N, N-phthalylhydroxylamin ($= 0.158 \text{ Mol} = 58.5\% \text{ d. Th.}$), die nach Umkristallisation aus Aceton bei 171° schmolzen.

31. Versuch der Oxydation des O-Benzoyl-N-N-phthalylhydroxylamins
mit Perbenzoesäure

4.55 g O-Benzoyl-N, N-phthalylhydroxylamin ($= 17.0 \text{ mMol}$) wurden mit 5.0 g Perbenzoesäure ($= 36.4 \text{ mMol}$) in 50 ccm Methylenchlorid versetzt und bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Der "Verbrauch" der Perbenzoesäure in Abhängigkeit von der Zeit erwies sich als identisch mit der Abnahme der Oxydationswirkung einer reinen Perbenzoesäurelösung unter den gleichen Bedingungen.

Der Reaktionsansatz wurde nach 23 Tagen aufgearbeitet, wobei quantitativ das eingesetzte O-Benzoyl-N, N-phthalylhydroxylamin zurückerhalten wurde.

Literaturverzeichnis

- 1) R. HEINLE, Dissertation, Universität München (1952)
- 2) E. SPECHT, Diplomarbeit, Universität München (1954)
- 3) F. BAYERLEIN, Diplomarbeit, Universität München (1957)
- 4) W. RUDNEFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1938 (1878)
- 5) F. KLAGES und G. NOBER, Liebigs Ann. Chem. 547, 25 (1941)
- 6) St. ELISCHER, Dissertation, Universität München (1954)
- 7) E. BAMBERGER und R. SELIGMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 685 (1903)
- 8) E. FRANKLAND, Liebigs Ann. Chem. 99, 342 (1856)
- 9) E. MÜLLER und H. METZGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 89, 396 (1956)
- 10) M. V. ANGER, L. LAFONTAINE und CH. CASPAR, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 180, 373 (1925)
- 11) H. DIETRICH, Dissertation, Universität München (1958)
- 12) H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 66, 435 (1944)
- 13) G. GIRAULT, Bull. Soc. chim. France 5, 589 (1956)
- 14) N. F. HALL und M. R. SPRINKLE, J. Amer. chem. Soc. 54, 3469 (1932)
- 15) H. C. BROWN, J. chem. Soc. (London) 1248 (1956)
- 16) Noch unveröffentlichte Privatmitteilung
- 17) F. KLAGES, Dissertation, Universität München (1928)
- 18) G. BRAUER, Handbuch d. präp. anorg. Chemie, Enke-Verlag, Stuttgart, 1954, S. 386
- 19) L. ZIRNGIBL, Diplomarbeit, Universität München (1956)
- 20) S. V. PUNTAMBEKER und E. A. ZOELLNER, Org. Syntheses, Coll. Vol. I S. 524
- 21) M. L. HENRY, C.R. hebdom. Séances Acad. Sci. 142, 1075 (1906)
- 22) G. SCHWARZENBACH, "Die chem. Analyse", Bd. 45, 2. Aufl. S. 68
- 23) H. ZEPPELIN, Angew. Chem. 63, 281 (1952)
- 24) G. BRAUN, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 431
- 25) D. S. PRATT und H. D. GIBBS, C. 1914 I, 540

Lebenslauf

Am 12.9.1929 wurde ich als Sohn des Dr. Ing. Georg Sitz und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Dressler, in Hamburg geboren.

Nach Besuch der deutschen Schule in Teheran (Iran) und der Volksschule sowie Oberschule in Bernburg/Saale legte ich im Sommer 1948 meine Reifeprüfung ab. Bis zum Beginn des Chemie-Studiums an der Universität in München im Wintersemester 1953/54 arbeitete ich in verschiedenen Metallhüttenlaboratorien der russisch besetzten Zone sowie von 1951 bis 1953 in Bilbao (Spanien), den jeweiligen Wohnorten meiner Eltern. Innerhalb dieses Zeitraumes konnte ich weiterhin für zwei Semester an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Phil.-Theol. Hochschule in Bamberg immatrikuliert sein.

An der Universität München unterzog ich mich im November 1955 der Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im November 1957 der Diplom-Chemiker Hauptprüfung und begann im Anschluss daran unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Friedrich Klages die Ausführung der vorliegenden Dissertation.

